



Universidade de Aveiro
2011.

Departamento de Engenharia de Engenharia
Cerâmica e Vidro

**Manuel Paulo Teixeira
Nunes Cunha**

**Desenvolvimento e avaliação de um sistema de
monitorização da corrosão electroquímica no betão
armado.**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Engenharia de Materiais sob a orientação científica do Doutor Mário Guerreiro Silva Ferreira Professor Catedrático do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro.

Engenharia de Materiais

Dedico este trabalho aos meus pais, mulher e filhos.

o júri

presidente

Prof. Doutor Helmuth Robert Malonek
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Paulo Jorge de Sousa Cruz
Professor Catedrático da Universidade do Minho

Prof. Doutor Mário Guerreiro Silva Ferreira
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor João António Labrincha Batista
Professor Associado com Agregação da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Paulo Sérgio Duque Brito
Professor Coordenador do Instituto Politécnico de Portalegre

Prof.^a Doutora Maria de Fátima Grilo da Costa Montemor
Investigadora Auxiliar do Instituto Superior Técnico

agradecimentos

Ao professor Mário Ferreira pela orientação prestada, ao professor e amigo Paulo Brito pelo incentivo e apoio demonstrado e aos departamentos de Engenharia Civil e Cerâmica e Vidro por toda a disponibilidade e simpatia com que me acolheram.

palavras-chave

Corrosão, betão armado, monitorização eléctrodos de referência.

O presente trabalho teve como principal objectivo desenvolver e avaliar o desempenho de um sistema de monitorização da corrosão no betão armado. Para tal foram construídos dois provetes de classe 20/25, e outros dois de classe 30/35. Dentro desses quatro provetes foram instalados sensores de corrosão designados por Monicorr. Para cada classe de betão utilizaram-se dois tipos diferentes de contaminação, designadas por A e B.

A contaminação do tipo A é feita adicionando durante a amassadura do betão uma solução aquosa de cloreto de cálcio a 4% em massa de cimento e sujeitando esses provetes a ciclos de condensação de 50h, durante um período de 1000h.

A contaminação do tipo B é feita sujeitando os outros dois provetes de classes diferentes a ciclos de 100h de nevoeiro salino a 3% em massa de água, durante um período de 2000h.

Para avaliar o desempenho do sistema de monitorização Monicorr foram comparados os valores da velocidade de corrosão instantânea por LPR, a resistividade do betão e o potencial de corrosão da armadura, obtidos pelo sistema Monicorr, com os obtidos por aparelhos utilizados para o mesmo efeito em laboratório.

Paralelamente, estudou-se também a variação do potencial de corrosão da armadura em função da área oxidada.

Para além disso desenvolveu-se um conjunto de pseudo referências de grafite dopada com diferentes percentagens de cimento e avaliou-se a sua estabilidade relativamente ao eléctrodo de calomelanos e óxido de manganês em soluções de hidróxido de cálcio saturada e de betão armado contaminado com sais cloreto.

Finalmente foram ainda desenvolvidas duas tarefas, a primeira relacionada com os resultados obtidos na medição da resistividade do betão armado pelas técnicas de dois pinos e quatro pinos, e a segunda com o desenvolvimento de um método rápido de contaminação do betão armado com dióxido de enxofre.

Os resultados obtidos permitem concluir que:

- o sistema de monitorização Monicorr apresenta um comportamento muito semelhante aos utilizados em laboratório para medir grandezas como o potencial de corrosão da armadura, resistividade do betão e velocidade de corrosão instantânea por LPR;
- a monitorização das três grandezas atrás referidas pode ser uma ferramenta importante para permitir saber qual é o desenvolvimento corrosivo de uma estrutura de betão armado; os eléctrodos de grafite dopada com cimento apresentam uma elevada estabilidade nos meios testados tendo um desempenho muito semelhante à referência de manganês óxido de manganês para os mesmos meios.

Relativamente à influência da área oxidada no potencial de corrosão da armadura não foi possível tirar conclusões.

Foi possível, também, concluir que existe uma clara concordância entre as medições da resistividade do betão utilizando o método dos dois pinos e o método dos quatro pinos.

Finalmente pode-se concluir que a metodologia desenvolvida para contaminar provetes de betão com iões sulfato obtém bons resultados ao fim de, apenas, 48h de contaminação

keywords

Corrosion, concrete, reference electrode, monitoring.

abstract

The main goal presiding over this work was to develop and assess the performance of a corrosion monitoring system in concrete. For this purpose two 20/25 concrete class samples were built as well as two other 30/35 concrete class. Corrosion sensors designated as Monicorr were installed inside these four samples. For each class of concrete two different kinds of contamination were used, referred to as A and B.

Type A contamination is achieved by adding a calcium chloride water solution of 4% in cement mass during the concrete mixing and subjecting those samples to condensation cycles of 50h for a period of 1000h.

Type B contamination is achieved subjecting the other two different class samples to cycles of 100h of salt fog of 3% in water mass for a period of 2000h.

In order to assess the performance of the Monicorr monitoring system the values obtained through the Monicorr system of instantaneous corrosion speed by LPR concrete resistivity and corrosion potential were compared with those obtained by devices used in laboratory for similar purposes.

Simultaneously, the variation of corrosion potential according to the oxidized area were studied as well.

Apart from that a set of pseudo graphite references was developed, mixing the graphite with different percentages of cement and its stability was assessed in relation to the SCE and the manganese manganese oxide, in saturated calcium hydroxide solutions as well in concrete contaminated with chloride salts.

Finally two other tasks were full filled: the first related with the results obtained through the measurement of concrete resistivity by the 2 pin and four pin techniques, and the second with the development of a quick sulphur dioxide concrete contamination method.

The results obtained allow us to conclude that:

- the Monicorr monitoring system presents a very similar behaviour to tho used in laboratory to measure corrosion potential, concrete resistivity a instantaneous corrosion speed by LPR;
- the monitorization of the three units just referred can be an important tool to allow us to know the corrosive development of a concrete structure;
- the cement dopated graphite electrodes present a high stability in the tested environments, its performance being very similar to the manganese manganese oxide reference to the same environments.

Although it was not possible to draw conclusions with reference to the influence of the oxidized area on corrosion potential

It was also possible to conclude that a very good numeric relation is established between the concrete resistivity measurements using the 2 pin and the 4 pin method.

It was finally possible to conclude that good results can be obtained through the methodology developed to contaminate concrete samples with sulphate ions after only 48h contamination..

Índice

1. Enquadramento do trabalho e objectivos.....	1
2. Fundamentos de corrosão.....	6
2.1 Corrosão e termodinâmica.....	6
2.1.1 Potencial de eléctrodo	7
2.1.2 Diagramas de Pourbaix	12
2.1.3 Densidade de corrente de troca.....	14
2.2 Cinética da corrosão.....	15
2.2.1 Polarização por activação.....	18
2.2.2 Polarização por concentração.....	20
2.2.3 Polarização Óhmica ou Resistiva.....	21
2.3 Passivação.....	22
2.4 Velocidade de corrosão e teoria dos potenciais mistos.....	25
3. Degradação do betão armado/corrosão.....	28
3.1 Mecanismo corrosivo mais frequente no betão armado.....	29
3.2 Velocidade do processo corrosivo.....	32
3.2.1 Curva de polarização anódica.....	33
3.2.2 Curva de polarização catódica.....	34
3.2.3 Curva de polarização anódica e catódica.....	35
3.3 Tipos de corrosão no betão.....	36
3.3.1 Corrosão negra (ausência de oxigénio)	36
3.3.2 Corrosão bacteriana.....	36
3.3.3 Corrosão por correntes vagabundas.....	37
3.3.4 Lixiviação/eflorescências.....	38
3.3.5 Reacções álcalis-sílica.....	38
3.3.6 Ataque por sais.....	39
3.3.6.1 Sais de amónia.....	39
3.3.6.2 Sais de magnésio.....	40

3.3.6.3 Sais sulfato.....	40
3.3.6.4 Cloretos.....	42
3.3.7 Carbonatação.....	46
3.3.8 Ataque por ácidos.....	49
4. Metodologias e técnicas mais utilizadas para a avaliação da corrosividade	
do betão.....	51
4.1 Inspeção visual.....	51
4.2 Radiografia.....	52
4.3 Tomografia computadorizada.....	53
4.4 Radar.....	53
4.5 Ruído ou emissão acústica.....	54
4.6 TDR (Time Domain Reflectometry)	55
4.7 Resistência à polarização linear (LPR)	57
4.8 Medição do potencial de corrosão da armadura ou OCP.....	62
4.9 Diferença de potencial entre superfícies.....	65
4.10 Resistividade.....	66
4.11 Impulso Galvanoestático.....	71
4.12 Impedância (Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) and Harmonic Analysis)	73
4.13 Ultra-sons.....	77
4.14 Intensidade de corrente de macrocélula (Zero Resistance Ammetry)	78
4.15 Ruído electroquímico.....	79
5. Estado da arte dos sistemas de monitorização da corrosão	
no betão armado.....	80
5.1 Sistema Monicorr.....	84
6. Procedimento experimental.....	91
6.1 Tarefas.....	91
6.2 Construção dos provetes (tarefas 1, 2, 3, e 5).....	92
6.2.1 Tipo de betão.....	92
6.2.2 Armação dos provetes.....	92

6.2.3	Metodologia utilizada para aceleração do processo corrosivo.....	94
6.2.3.1	Contaminação tipo A (cloreto de cálcio).....	94
6.2.3.2	Contaminação tipo B (nevoeiro salino).....	94
6.2.4	Medições.....	95
6.3	Construção do provete para a tarefa 4.....	95
6.3.1	Tipo de betão.....	95
6.3.2	Armação do provete.....	96
6.3.3	Metodologia utilizada para acelerar o processo corrosivo.....	97
6.3.4	Medições.....	97
6.4	Construção dos provetes para a tarefa 6.....	97
6.4.1	Tipo de betão.....	97
6.4.2	Armação do provete.....	97
6.4.3	Metodologia utilizada para acelerar o processo corrosivo.....	98
6.4.3.1	Medições.....	99
6.4.4	Alteração do processo de contaminação com o SO_2	99
6.5	Construção das referências para a tarefa 3.....	100
6.5.1	Eléctrodo $CuSO_4$	101
6.5.2	Eléctrodo de grafite	102
6.5.3	Eléctrodos de grafite dopada.....	102
6.6	Avaliação do comportamento dos eléctrodos.....	103
7.	Resultados obtidos.....	105
7.1	Avaliação do sistema de monitorização.....	105
7.2	Velocidade de corrosão instantânea.....	105
7.3	Resistividade.....	108
7.4	Potenciais de corrosão.....	111
7.5	Perfil de corrosividade	113
7.6	Pseudo referências.....	123
7.6.1	Grafite dopada em solução aquosa de hidróxido de cálcio saturada.....	123
7.6.2	Grafite dopada em betão contaminado com cloreto de sódio.....	129

7.6.3 Curvas de polarização dos eléctrodos gi 0,3, em diferentes condições.....	135
7.6.4 Potencial em circuito aberto do eléctrodo gi 0,3.....	143
7.7 Relação entre o método dos dois pinos e o método de Wenner.....	143
7.8 Potencial de corrosão em função da área exposta.....	146
7.9 Ensaio de contaminação com sulfatos.....	148
7.9.1 Contaminação forçada por campo eléctrico, S2.....	150
8. Casos de estruturas reais (ensaios in-situ).....	153
9. Discussão e conclusões.....	169
9.1 Avaliação do sistema de monitorização.....	169
9.2 Avaliação do estado de corrosão dos provetes.....	171
9.3 Pseudo referências de grafite dopada.....	183
9.3.1 Potencial da grafite dopada numa solução de hidróxido de cálcio saturada.....	185
9.3.2 Curvas de polarização.....	186
9.3.3 Potenciais em circuito aberto.....	187
9.3.4 Grafite dopada em betão contaminado com sais cloreto.....	189
9.3.5 Comportamento do eléctrodo gi 0,3.....	191
9.4 Métodos de medição da Resistividade.....	191
9.5 Potencial de corrosão/superfície exposta de varão.....	192
9.6 Contaminação rápida do betão com sulfatos.....	192
10. Sugestões de trabalho futuro.....	196

ANEXOS:

Anexo 1 - Montagem dos provetes

Anexo 2- Fotografias das sondas após abertura dos provetes

Anexo 3 -Fotografias dos ensaios feitos em laboratório

Anexo 4 - Procedimento para o ensaio rápido com sulfatos

Índice de Figuras

Figura 2.1- Analogia mecânica da variação da energia livre de Gibbs.....	6
Figura 2.2- Pilha de Daniell. Soluções aquosas com actividade igual a 1.....	8
Figura 2.3- Velocidade da reacção V_1 e V_2 igual.....	9
Figura 2.4- Reacções em equilíbrio no Eléctrodo de hidrogénio.....	10
Figura 2.5- Diagrama de Pourbaix simplificado para o Fe-H ₂ O.....	12
Figura 2.6- Representação da corrosão do ferro em meio ácido.....	16
Figura 2.7- Polarização (alteração do potencial de equilíbrio pela passagem da corrente na semi-pilha)	17
Figura 2.8- Representação da polarização da pilha de Daniell em meio ácido.....	18
Figura 2.9- Curva de polarização de activação para o eléctrodo de hidrogénio.....	20
Figura 2.10- Curva de polarização evidenciando a polarização de concentração.	21
Figura 2.11- Curva característica de polarização anódica de um metal activo-passivo como o ferro.....	23
Figura 2.12- Curva de polarização anódica de um metal activo-passivo como o titânio.....	24
Figura 2.13- Representação do potencial misto e da densidade de corrente de corrosão.....	26
Figura 2.14- Comportamento de um metal activo passivo num meio corrosivo como o ferro.....	27
Figura 3.1- Curva de polarização anódica da armadura no betão.....	33
Figura 3.2- Curva de polarização catódica em condições de betão diferentes.....	34
Figura 3.3- Velocidade de corrosão para as três condições de betão diferentes.....	35
Figura 3.4- Libertação dos cloretos ligados por efeito da carbonatação.....	47
Figura 4.1- Imagem obtida por radar do fenómeno corrosivo da estrutura à direita.....	54
Figura 4.2- Relação entre a emissão de energia acústica e o início do processo corrosivo.....	55

Figura 4.3- Semelhança entre a estrutura do cabo de transmissão e uma bainha de pré-esforço.....	56
Figura 4.4- Esquema de detecção de corrosão por TDR.....	57
Figura 4.5- Curva de polarização e zona linear da curva.....	59
Figura 4.6- Esquema da medição da resistividade pelo método dos dois pinos.....	67
Figura 4.7- Esquema da medição da resistividade pelo método de Wenner.....	68
Figura 4.8- Esquema de medição de i_{cor} pela técnica de impulso galvanostático.....	71
Figura 4.9- Curva de polarização típica por impulso galvanostático.....	72
Figura 4.10- Diagrama de Nyquist.....	74
Figura 4.11- Circuito de Randles.....	75
Figura 4.12 - Circuito equivalente para o sistema aço betão e representação no diagrama de Nyquist.....	76
Figura 5.1- Sensor de corrosão Corroater 800/800T.....	82
Figura 5.2- Corrowatch I à esquerda e Schiessel probe à direita.....	82
Figura 5.3- Sistema de monitorização ECI-1.....	83
Figura 5.4 a- Diagrama de pormenor do sistema Monicorr.....	86
Figura 5.4 b- Sistema Monicorr aplicado à estrutura (vista de lado).....	87
Figura 5.4 c- Placa de aquisição de sinal do sistema Monicorr para 4 sondas.....	87
Figura 6.1- Esquema em corte vertical da armação do provete.....	93
Figura 6.2 - Barra com diferentes eléctrodos de referência.....	93
Figura 6.3 - Esquema do corte vertical do provete. Montagem dos varões com diferentes áreas e exposição ao meio.....	96
Figura 6.4 - Varão de aço com parte revestida a vinil e a resina.....	96
Figura 6.5 - Corte vertical do provete com o sistema Monicorr montado.....	98
Figura 6.6 - Corte vertical do cubo de betão.....	100
Figura 6.7 - Tubo de acrílico que serve de depósito para o electrólito $CuSO_4(aq)$, com a membrana de argamassa.....	101
Figura 6.8 - Esquema do eléctrodo de grafite.....	102

Figura 7.1 - Comparação dos valores de Rp obtidos pelo sistema Monicorr e o potenciostato Autolab num betão 20/25 contaminado com CaCl_2	105
Figura 7.2 - Comparação dos valores de Rp obtidos pelo sistema Monicorr e o potenciostato Autolab num betão 30/35 contaminado com CaCl_2	106
Figura 7.3 - Comparação dos valores de Rp obtidos pelo sistema Monicorr e o potenciostato Autolab num betão 20/25 contaminado com nevoeiro salino durante mais de 2000 h.....	107
Figura 7.4 - Comparação dos valores de Rp obtidos pelo sistema Monicorr e o potenciostato Autolab num betão 30/35 contaminado com nevoeiro salino durante mais de 2000 h.....	107
Figura 7.5 - Comparação dos valores da resistividade do betão obtidos pelo sistema Monicorr e manualmente pelo método dos 2 pinos num betão 20/25 contaminado.....	108
Figura 7.6 - Comparação dos valores da resistividade do betão obtidos pelo sistema Monicorr e manualmente pelo método dos 2 pinos num betão 30/35 contaminado.....	109
Figura 7.7 - Comparação dos valores da resistividade do betão obtidos pelo sistema Monicorr e manualmente pelo método dos 2 pinos num betão 20/25 contaminado com nevoeiro salino durante 2000h.....	110
Figura 7.8 - Comparação dos valores da resistividade do betão obtidos pelo sistema Monicorr e manualmente pelo método dos 2 pinos num betão 30/35 contaminado com nevoeiro salino durante 2000 h.....	111
Figura 7.9 - Comparação dos valores dos potenciais de corrosão medidos na armadura pelos dois aparelhos no provete 3.....	111
Figura 7.10 - Comparação dos valores dos potenciais de corrosão medidos na armadura pelos dois aparelhos no provete 4.....	112
Figura 7.11 - Comparação dos valores dos potenciais de corrosão medidos na armadura pelos dois aparelhos no provete 5.....	112
Figura 7.12 - Comparação dos valores dos potenciais de corrosão medidos na armadura pelos dois aparelhos no provete 6.....	113

Figura 7.13 - Velocidade de corrosão da armadura no provete nº 3.....	114
Figura 7.14 - Valores da resistividade do betão para o provete nº 3.....	115
Figura 7.15 - Potencial de corrosão da armadura relativamente à grafite.....	115
Figura 7.16 - Velocidade de corrosão da armadura no provete nº 5.....	116
Figura 7.17 - Valores da resistividade do betão para o provete nº 5.....	116
Figura 7.18 - Potencial de corrosão da armadura relativamente à grafite no provete 5.....	117
Figura 7.19 - Velocidade de corrosão da armadura no provete nº 4.....	119
Figura.7.20 - Valores da resistividade do betão para o provete nº 4.....	119
Figura 7.21 - Potencial de corrosão da armadura relativamente ao cobre sulfato de cobre no provete 4, devido ao corte do cabo.....	120
Figura 7.22 - Velocidade de corrosão da armadura no provete nº 6.....	121
Figura 7.23 - Valores da resistividade do betão para o provete nº 6.....	121
Figura 7.24 - Potencial de corrosão da armadura relativamente à grafite.....	122
Figura 7.25 - Variação do potencial dos cinco gcu 0,75 relativamente ao calomelanos numa solução aquosa de Ca(OH)_2 saturada.....	124
Figura 7.26 - Variação do potencial dos quatro gcu 0,5 relativamente ao calomelanos numa solução aquosa de Ca(OH)_2 saturada.....	124
Figura 7.27 - Variação do potencial do eléctrodo gCu 0,3 relativamente ao calomelanos numa solução aquosa de Ca(OH)_2 saturada.....	125
Figura 7.28 - Variação do potencial dos gi 0,33 relativamente ao calomelanos numa solução aquosa de Ca(OH)_2 saturada.....	126
Figura 7.29 - Variação do potencial dos gi 0,30 relativamente ao calomelanos numa solução aquosa de Ca(OH)_2 saturada.....	126
Figura 7.30 - Variação do potencial dos gg 0,30 relativamente ao calomelanos numa solução aquosa de Ca(OH)_2 saturada.....	127
Figura 7.31 - Comportamento do potencial do eléctrodo nº2 gi 0,33 em função da temperatura da solução ao longo do tempo.....	127
Figura 7.32 - Comportamento do potencial do eléctrodo nº8 gi 0,30 em função da temperatura da solução ao longo do tempo.....	128

Figura 7.33 - Comportamento do potencial do eléctrodo nº11 gg 0,30 em função da temperatura da solução ao longo do tempo.	128
Figura 7.34 - Valores dos potenciais de corrosão no 1º nível do provete 3 relativamente às várias referências.....	130
Figura 7.35 - Valores dos potenciais de corrosão no 2º nível do provete 3 relativamente às várias referências.	130
Figura 7.36 - Valores dos potenciais de corrosão no 1º nível do provete 4 relativamente às várias referências.	132
Figura 7.37 - Valores dos potenciais de corrosão no 2º nível do provete 4 relativamente às várias referências.....	132
Figura 7.38 - Valores dos potenciais de corrosão no 1º nível do provete 5 relativamente às várias referências.....	133
Figura 7.39 - Valores dos potenciais de corrosão no 2º nível do provete 5 relativamente às várias referências.....	134
Figura 7.40 - Valores dos potenciais de corrosão no 1º nível do provete 6 relativamente às várias referências.....	135
Figura 7.41 - Valores dos potenciais de corrosão no 2º nível do provete 6 relativamente às várias referências.....	135
Figura 7.42 - Curva de polarização do eléctrodo gi 0,3, na ausência de oxigénio, na solução 0,01 molar de ião cloreto, a pH=12.....	136
Figura 7.43 - Curva de polarização do eléctrodo gi 0,3, na ausência de oxigénio, na solução 0,01 molar de ião cloreto, a pH=13.....	136
Figura 7.44 - Curva de polarização do eléctrodo gi 0,3, na ausência de oxigénio, na solução 0,001 molar de ião cloreto, a pH=12.....	137
Figura 7.45 - Curva de polarização do eléctrodo gi 0,3, na ausência de oxigénio, na solução 0,001 molar de ião cloreto, a pH=13.....	137
Figura 7.46 - Curva de polarização do eléctrodo gi 0,3, na presença de oxigénio, na solução 0,01 molar de ião cloreto, a pH=12.....	139
Figura 7.47 - Curva de polarização do eléctrodo gi 0,3, na presença de oxigénio, na solução 0,01 molar de ião cloreto, a pH=13.....	139

Figura 7.48 - Curva de polarização do eléctrodo gi 0,3, na presença de oxigénio, na solução 0,001 molar de ião cloreto, a pH=12.....	140
Figura 7.49 - Curva de polarização do eléctrodo gi 0,3, na presença de oxigénio, na solução 0,001 molar de ião cloreto, a pH=13.....	140
Figura 7.50 - Curva de polarização do eléctrodo gi 0,3, na presença e ausência de oxigénio, na solução 0,001 molar de ião cloreto, a pH=13.....	142
Figura 7.51 - Curva de polarização do eléctrodo gi 0,3, na presença e ausência oxigénio, numa solução 0,01 molar de ião cloreto, a pH=13.....	142
Figura 7.52- Comparação entre os valores da resistividade do betão medidos pelas duas técnicas para o provete nº3.....	144
Figura 7.53 - Comparação entre os valores da resistividade do betão medidos pelas duas técnicas para o provete nº5.....	144
Figura 7.54 - Comparação entre os valores da resistividade do betão medidos pelas duas técnicas para o provete nº4....	145
Figura 7.55 - Comparação entre os valores da resistividade do betão medidos pelas duas técnicas para o provete nº6.....	145
Figura 7.56 - Valores dos potenciais de corrosão relativamente ao Cu/CuSO ₄ para varões à profundidade de 2 cm, com áreas de exposição diferentes ao meio contaminado.....	147
Figura 7.57 - Valores dos potenciais de corrosão relativamente a gg 0,30 para varões à profundidade de 2 cm, com áreas de exposição diferentes ao meio contaminado.	147
Figura 7.58 - Evolução da resistividade do betão durante a contaminação por SO ₂	148
Figura 7.59 - Evolução da velocidade de corrosão instantânea da armadura do betão durante a contaminação por SO ₂	148
Figura 7.60 - Evolução dos potenciais de corrosão das sondas aos 3 níveis diferentes durante a contaminação por SO ₂ relativamente à referência de grafite.....	149

Figura 7.61 - Evolução dos potenciais de corrosão das sondas aos 3 níveis diferentes durante a contaminação por SO_2 relativamente à referência de cobre sulfato de cobre.....	149
Figura 8.1- Posição do sensor relativamente à viga caixaõ.....	153
Figura 8.2- Potenciais de corrosão ao nível da armadura relativamente á grafite.....	154
Figura 8.3- Valores da resistividade do betão na zona do sensor.....	154
Figura 8.4- Velocidade de corrosão medida ao nível da armadura da viga.....	155
Figura 8.5- Esquema da posição dos dois sensores de corrosão no pilar 12 D.....	156
Figura 8.6- Potenciais de corrosão ao nível da armadura relativamente à grafite.....	156
Figura 8.7- Valores da resistividade do pilar 12D junto ao solo.....	157
Figura 8.8- Velocidade de corrosão medida na armadura do pilar 12D junto ao solo.....	157
Figura 8.9- Resistividade do pilar 12 D, 2,5m acima do solo.	158
Figura 8.10- Potenciais de corrosão da armadura do pilar 12 D 2,5m acima do solo....	158
Figura 8.11- Posição do sensor por cima das catenárias do túnel.	159
Figura 8.12- Potenciais de corrosão da armadura por cima da catenária relativamente à grafite.....	160
Figura 8.13- Resistividade do betão na zona do sensor por cima da catenária.....	160
Figura 8.14- Velocidade de corrosão da armadura por cima da catenária.....	160
Figura 8.15- Posição do sensor nº4 na parede lateral do túnel.....	161
Figura 8.16- Potenciais de corrosão da armadura do sensor nº4 numa parede lateral.....	161
Figura 8.17- Resistividade do betão na parede lateral do sensor nº4.....	162
Figura 8.18- Velocidade de corrosão da armadura da parede lateral do sensor nº4.....	162
Figura 8.19- Distribuição do tipo A dos sensores no túnel.....	163
Figura 8.20- Distribuição tipo B dos sensores no túnel.....	163
Figura 8.21- Valores dos potenciais de corrosão a três níveis de profundidade diferentes medidos no sensor nº13 inserido na parede lateral.....	164
Figura 8.22- Valores da resistividade do betão medidos no sensor nº13 inserido na parede lateral.....	164

Figura 8.23- Velocidade de corrosão ao nível da armadura no sensor nº13.....	165
Figura 8.24- Sensor cilíndrico construído com 8 anéis de aço inoxidável e dois de aço macio embebidos em resina.....	166
Figura 8.25- Distribuição dos sensores pelos anéis de monitorização D, E, F e G.....	166
Figura 8.26- Resistividade do betão na zona do anel D sensor 1.....	167
Figura 8.27- Resistividade do betão na zona do anel E sensor 2.....	168
Figura 8.28- Resistividade do betão na zona do anel F sensor 3.....	168
Figura 8.29 - Resistividade do betão na zona do anel G sensor 4.....	168
Figura 9.1- Linha de tendência para a velocidade de corrosão no provete nº5.....	178
Figura 9.2- Linha de tendência para a velocidade de corrosão no provete nº4.....	178
Figura 9.3- Linha de tendência do potencial e corrosão no provete nº5.....	180
Figura 9.4- Linha de tendência do potencial e corrosão no provete nº4.....	180
Figura 9.5- Linha de tendência para o comportamento da resistividade do provete nº5.....	181
Figura 9.6 - Linha de tendência para o comportamento da resistividade do provete nº4.....	181
Figura 9. 7 - Comportamento do potencial em função da variação do pH, da salinidade e da quantidade de oxigénio disponível em diagramas de Evans...	188

Índice de Tabelas

Tabela 2.1: Potenciais padrão do zinco e do cobre.	11
Tabela 2.2: Valores da densidade de corrente de troca em condições padrão.....	15
Tabela 2.3: Factores que influenciam a densidade de corrente de troca.....	15
Tabela 3.1: Relação entre a concentração de amónia e o grau de ataque ao betão.....	39
Tabela 3.2: Relação entre a concentração de Mg^{2+} e o grau de ataque ao betão.....	40
Tabela 3.3: Volume molecular dos produtos formados durante o ataque por sulfatos.....	41
Tabela 3.4: Relação entre o grau de ataque corrosivo e a quantidade de iões sulfato.....	42
Tabela 3.5: Relação entre o risco de corrosão e a percentagem de cloretos determinados pela norma BS 1881.	44
Tabela 3.6: Limites da percentagem de cloretos relativamente à massa de cimento determinados por diferentes técnicas de determinação de iões cloreto no betão.....	44
Tabela 3.7: Coeficiente de difusão estimado em vários tipos de estruturas de betão.....	49
Tabela 3.8: Relação entre o pH e o grau de ataque ao betão.....	50
Tabela 4.1: Relação entre i_{corr} e o estado de corrosão.....	61
Tabela 4.2: Relação entre a expectativa de corrosão e i_{corr} medida sem guard ring.....	61
Tabela 4.3: Risco de corrosão relativamente aos valores de OCP.....	64
Tabela 4.4: Relação entre o risco de corrosão e a resistividade do betão (armadura despassivada).	69
Tabela 4.5: Relação entre velocidade de corrosão e a resistividade do betão.....	69
Tabela 4.6: Relação entre a velocidade de propagação e a qualidade do betão.....	77
Tabela 5.1 - Grandezas medidas pelos sistemas de monitorização.....	83
Tabela 6.1: Características dos betões utilizados nos ensaios.....	92

Tabela 6.2 : Condições de contaminação.....	94
Tabela 6.3 : Número e designação dos provetes por tipo de contaminação.....	95
Tabela 6.4: Composição da membrana de argamassa.....	101
Tabela 6.5 : Composição dos eléctrodos de grafite dopada em matriz de resina epoxídica.....	102
Tabela 6.6 : Composição dos eléctrodos de grafite em matriz cementícia.....	103
Tabela 6.7 : Tipo e condições de ensaio nos eléctrodos de grafite dopada.....	104
Tabela 7.1: Percentagem de cloretos determinada em função da profundidade para o provete 4.	119
Tabela 7.2: Percentagem de cloretos determinada em função da profundidade no provete 6.	122
Tabela 7.3 : Variação dos potenciais dos eléctrodos relativamente ao calomelanos.....	129
Tabela 7.4 :Resultados da curva de polarização do eléctrodo gi 0,3, sem O ₂	138
Tabela 7.5 :Resultados da curva de polarização do eléctrodo gi 0,3, com O ₂	141
Tabela 7.6: Medição do OCP do eléctrodo gi 0,3 nas diferentes soluções.....	143
Tabela 7.7: Factor de conversão entre as duas técnicas de medição de resistividade.....	146
Tabela 7.8: Percentagem de sulfato em massa de betão ao fim de 48h de contaminação para o betão 20/25.....	150
Tabela 7.9: Percentagem de sulfato em massa de betão ao fim de 72h de contaminação para o betão 20/25.....	150
Tabela 7.10 Percentagem de sulfato em massa de betão ao fim de 48h de contaminação para o betão 30/35.....	150
Tabela 7.11: Percentagem de sulfato em massa de betão ao fim de 72h de contaminação para o betão 30/35.....	150
Tabela 7.12 : Intensidade da corrente que atravessa o betão durante a contaminação.....	151
Tabela 9.1 Características da fase de iniciação para o provete 3.....	174
Tabela 9.2 Características da fase de progressão para o provete 3.....	174

Tabela 9.3 Características da fase de iniciação. para o provete 4.....	175
Tabela 9.4 Características da fase de progressão para o provete 4.....	175
Tabela 9.5 Características da fase de iniciação para o provete 5.....	175
Tabela 9.6 Características da fase de progressão para o provete 5.....	176
Tabela 9.7 Sensibilidade da grafite ao oxigénio e pH.....	184

1. Enquadramento do trabalho e objectivos

A longevidade e qualidade das estruturas de betão armado são hoje uma preocupação que abrange áreas tão distintas como a economia e a segurança.

Por causa do desenvolvimento industrial e da migração das populações para as zonas litorais, as estruturas de betão armado estão hoje, mais do que antigamente, sujeitas a ambientes agressivos. Não é só o carácter ambiental e geográfico, mas também as imposições arquitecturais e construtivas que contribuem para uma maior probabilidade dos fenómenos corrosivos acontecerem no betão armado das obras de arte. A poluição atmosférica, os ambientes marinhos, as menores espessuras de recobrimento da armadura, e o ritmo de construção são assim factores potenciadores de corrosão do betão armado.

Uma das preocupações dos gabinetes de manutenção e de projecto de obras de arte é o de não terem uma ferramenta que lhes permita avaliar, em tempo real, o estado de corrosividade ou até a durabilidade de uma determinada estrutura de betão. Tal possibilidade permitiria planificar intervalos de manutenção e conservação, que resultariam numa mais valia económica para o erário público e privado. A par desta funcionalidade, poder-se-ia criar uma base de dados que permitisse gerir a manutenção das estruturas com maior racionalidade e eficácia.

Na realidade, os acompanhamentos feitos hoje em dia, na grande maioria das obras de arte, no que se refere à avaliação do seu estado de corrosividade são meramente pontuais e não contínuos, limitando assim, a possibilidade de uma avaliação ao longo do tempo. Não foi por isso possível construir até hoje, um cadastro ou um histórico do estado de corrosividade das obras de arte. Refira-se, aliás, que o maior ou menor estado de corrosividade das estruturas de betão armado não é, também, "compreensivelmente" a principal preocupação de quem gere tal património estrutural. A ideia generalizada de que o betão armado é eterno e imune aos processos de degradação originados por fenómenos corrosivos contribui, também, para uma maior permissividade para com este tipo de fenómeno de degradação extemporânea.

Muito recentemente, pelo menos em Portugal, a corrosão do betão armado passou a fazer parte dos factores que condicionam a durabilidade das obras de arte e, por isso, um factor importante, entre outros, que deve ser avaliado por quem quer prever prazos de durabilidade e intervalos de manutenção.

Foi desta necessidade que apareceram no mercado, nestes últimos 10 a 15 anos, vários sistemas de monitorização da corrosão no betão armado. Estes sistemas baseiam-se, na aplicação de sondas no interior ou exterior do betão, de forma a que se possa aplicar um conjunto de técnicas electroquímicas para a avaliação do estado de corrosão da armadura e das próprias características físico-químicas do betão. Estes sistemas de monitorização podem também ter incorporado equipamentos electrónicos de aquisição e processamento de sinal.

As técnicas electroquímicas mais utilizadas neste tipo de sistemas são a resistência de polarização linear e o impulso galvano-estático. Outras técnicas, como a medição da resistividade do betão, a medição do potencial de corrosão da armadura, assim como a determinação do pH do betão são, também, frequentemente utilizadas.

Normalmente as sondas interiores são introduzidas antes da betonagem, e aí ficam retidas para sempre dentro do betão armado. Todavia, existe também a possibilidade de se introduzir sistemas de monitorização após a betonagem se bem que, para tal, como parece óbvio, se tenha que fazer um orifício para a introdução dos sensores e posteriormente voltar a selar o buraco com betão ou uma resina. Esta possibilidade altera as condições iniciais do betão e da própria estrutura cimentícia naquela zona, já que o enchimento se faz com outro material que não o original.

A técnica electroquímica mais utilizada com este tipo de sensores introduzidos dentro do betão é a da medição da resistência à polarização linear. Também é usual a introdução de eléctrodos ou pseudo eléctrodos de referência junto às armaduras que permitem a medição do seu potencial de corrosão, e de outras sondas que possibilitam a medição da resistividade do betão, do pH, do teor de cloretos, quantidade de oxigénio disponível, da humidade relativa, etc.

Verdadeiramente, nenhum destes processos é na realidade um sistema de monitorização da corrosão pois, todos eles, apenas permitem leituras ou medições

pontuais e não contínuas das suas grandezas, o que invalida desde logo a ideia de monitorização. Por razões meramente estatísticas, não parece razoável fazer o acompanhamento do estado de corrosividade de uma estrutura com apenas duas ou até uma medição por ano, independentemente da elevada inércia electroquímica da maioria destas estruturas de betão armado.

Refira-se que a esmagadora maioria das estruturas de betão armado passa praticamente toda a sua vida útil sem qualquer tipo de inspecção ao seu estado de corrosão, a não ser que apresente visualmente claros sintomas de degradação corrosiva.

Por outro lado os sistemas disponíveis no mercado, sejam eles interiores ou exteriores não caracterizam completamente o estado de corrosão do betão, já que avaliam apenas uma ou duas das grandezas importantes para a definição do estado de corrosão da estrutura. Para além disso, tais sistemas costumam obrigar à presença física, na estrutura, de pessoal habilitado ao seu manuseamento, já para não falar dos meios logísticos necessários para se aceder às várias zonas a inspecionar na obra de arte.

Por tudo o que atrás se disse, parece claramente mais razoável, quer do ponto de vista técnico quer do ponto de vista económico, haver um sistema de monitorização da corrosão que possa estar colocado nas zonas mais críticas da obra, e que funcione automática e autonomamente durante todo o tempo de vida da estrutura, do que fazer inspecções pontuais sem carácter periódico definido.

Assim, o principal objectivo deste trabalho foi o de desenvolver e avaliar o desempenho de um sistema de monitorização da corrosão no betão armado que meça em tempo real várias grandezas electroquímicas. Ao mesmo tempo, pretende-se também desenvolver uma metodologia de avaliação do estado de corrosão de uma estrutura baseada no funcionamento desse mesmo sistema de monitorização.

O sistema desenvolvido é designado por Monicorr e permite a medição simultânea de várias variáveis que caracterizam o processo corrosivo no betão armado.

Parte-se da hipótese, mais à frente justificada, de que grandezas como o potencial de corrosão da armadura, a resistividade do betão e velocidade instantânea de corrosão

serão suficientes para caracterizar o processo corrosivo de uma estrutura de betão armado.

É também um objectivo importante deste trabalho provar que a medição periódica e continuada das grandezas atrás referidas pode contribuir decisivamente para se poder traçar um perfil do estado de corrosão do betão, e daí, se poder extrapolar sobre intervalos de manutenção e sobre a própria durabilidade da estrutura.

Outra perspectiva deste trabalho prende-se com a própria utilização das várias técnicas electroquímicas em obra que permitem a avaliação dos estados de corrosão do betão, já que vários autores como J. Broomfield ou B. Elsener abordam a existência de problemas na aplicação e interpretação dessas mesmas técnicas, onde factores físicos como:

- temperatura e humidade relativa;
- número e distribuição das armaduras;
- geometria da estrutura;
- espessura de recobrimento;
- contaminação da camada de recobrimento;
- grelha de medição;
- tipo de eléctrodo ou pseudo eléctrodo de referência usado,

influenciam os resultados obtidos, tornando-os às vezes, pouco concordantes entre si.

É também, por isso, do âmbito deste trabalho estudar alguns aspectos relacionados com as sondas e as técnicas electroquímicas utilizadas tais como:

- relação entre os resultados obtidos pelo método de Wenner e o de dois pinos para a medição da resistividade do betão;
- viabilidade da utilização de eléctrodos de referência como a grafite dopada para a medição no interior da estrutura do potencial em circuito aberto do ferro da armadura;
- relação entre a área de armadura oxidada e o seu potencial de circuito aberto.

E finalmente, pretende-se desenvolver um método rápido e expedito de contaminar betões com iões sulfato para se poder estudar a influência deste tipo de contaminante nas propriedades físicas e mecânicas do betão armado.

O trabalho que a seguir se apresenta começa por fazer um resumo dos conceitos essenciais sobre a ciência da corrosão, particularmente sobre a corrosão no betão armado. De seguida faz-se um levantamento sobre o estado da arte da monitorização da corrosão no betão armado e das técnicas mais utilizadas nessa avaliação.

Os capítulos restantes são dedicados à componente experimental do trabalho desenvolvida no âmbito dos objectivos desta tese, aos resultados obtidos e à sua discussão e conclusões.

2. Fundamentos de corrosão

2.1 Corrosão e termodinâmica

O processo corrosivo tem por base um problema de termodinâmica e de cinética. Em termos termodinâmicos, o ferro não existe livre na natureza mas os seus óxidos e hidróxidos, são facilmente encontrados sob várias formas.

Extraír o minério de ferro da Terra e separá-lo dos seus óxidos e hidróxidos não é um processo espontâneo, e por isso, consome muita energia. Por outro lado, o ferro reage rapidamente com o ar livre, formando espontaneamente óxidos e hidróxidos de do mesmo metal.

O processo electroquímico de oxidação do ferro ao ar livre é normalmente comparado do ponto de vista energético, ao de uma bola que cai livremente de um ponto mais alto para outro mais baixo, figura 2.1

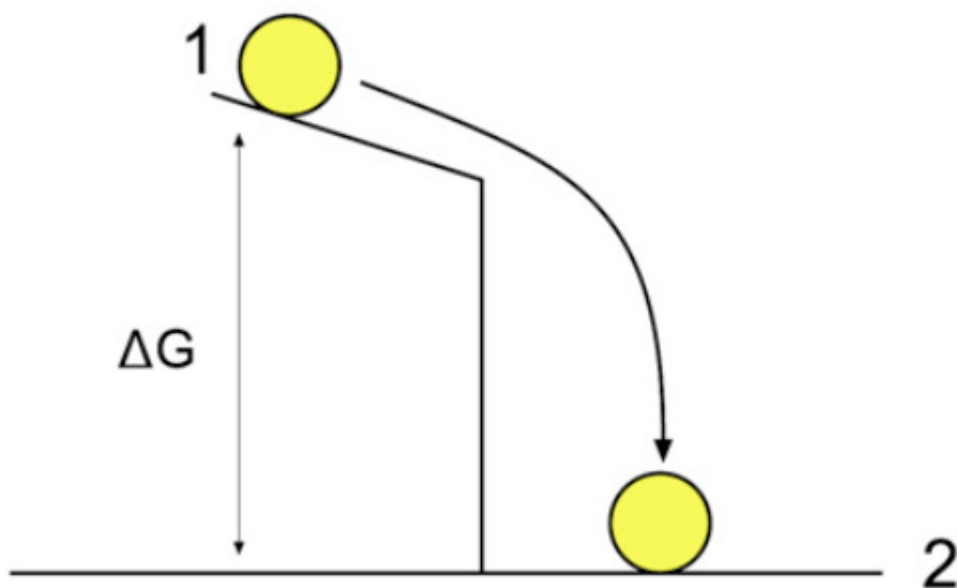


Figura 2.1- Analogia mecânica da variação da energia livre de Gibbs.

Largando a bola da posição 1, ela desce espontaneamente para a posição 2, a que corresponde uma menor energia potencial gravítica. A variação de energia é por isso negativa, independentemente do trajecto tomado pela bola (E_p final menor que a E_p

inicial). Para a bola retomar a posição 1, a partir da posição 2, é necessário fornecer energia e o processo não é espontâneo.

Da mesma forma que a bola tende a assumir uma posição a que corresponde uma menor energia potencial, o ferro oxida-se ao ar livre porque aos seus óxidos e hidróxidos correspondem, de uma forma geral, estados químicos de menor energia, ou seja, são termodinamicamente mais estáveis.

A variação de energia é assim um factor utilizado para prever o sentido ou a espontaneidade das reacções electroquímicas.

As reacções de corrosão, normalmente electroquímicas, são governadas por este princípio simples, da procura do estado de menor energia durante uma transformação.

A tendência para uma determinada reacção ocorrer é medida pela variação da energia livre de Gibbs (ΔG). Se a variação de energia de Gibbs medida num sistema durante uma reacção for negativa, tal indica que esse é o sentido espontâneo da reacção.

Na ausência de agentes exteriores sobre um sistema este tende a deslocar-se para o estado de menor energia, exactamente como no caso da bola em queda livre. A expressão que representa a variação energia livre de Gibbs numa reacção electroquímica é a seguinte:

$$\Delta G = - nFE \quad (1)$$

onde n corresponde ao número de electrões trocados durante a reacção, F é a constante de Faraday e E o potencial de eléctrodo.

2.1.1 Potencial de eléctrodo

O conceito de potencial de eléctrodo (E), pode ser explicado recorrendo ao exemplo mais comum de uma reacção química que produz electricidade: a pilha de Daniell, figura 2.2.

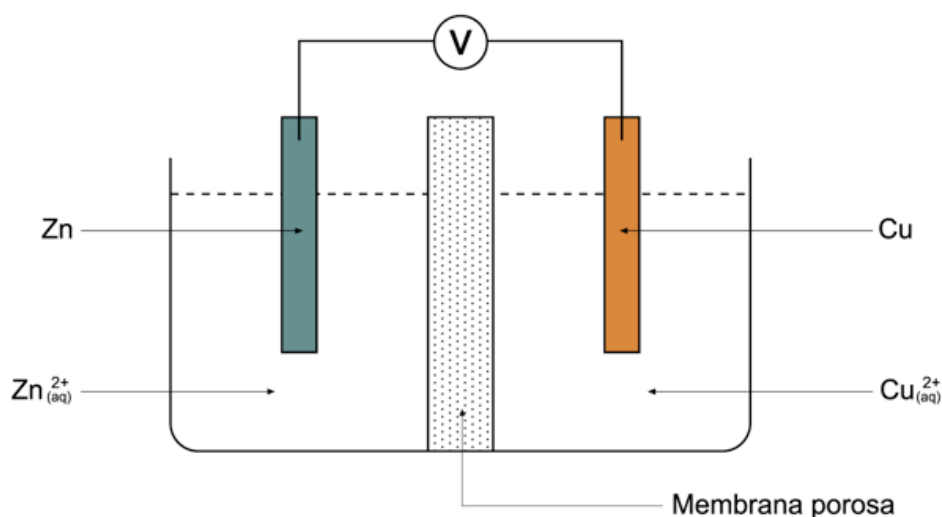


Figura 2.2- Pilha de Daniell. Soluções aquosas com actividade igual a 1.

A pilha de Daniell não é mais do que um recipiente dividido por uma membrana porosa onde se colocou de um lado uma barra de Zn metálico imerso numa solução de ião zinco com uma actividade igual a um, e do outro, uma barra de cobre imersa numa solução de ião cobre II com uma actividade igual a um também. As reacções em equilíbrio químico deste sistema quando a célula não está curto-circuitada, são as seguintes:



O que significa que para as duas reacções (2, 3) a velocidade de dissolução do metal na solução é igual à velocidade de deposição do metal na superfície metálica quer para o zinco quer para o cobre. Por exemplo para o cobre as reacções, figura 2.3:



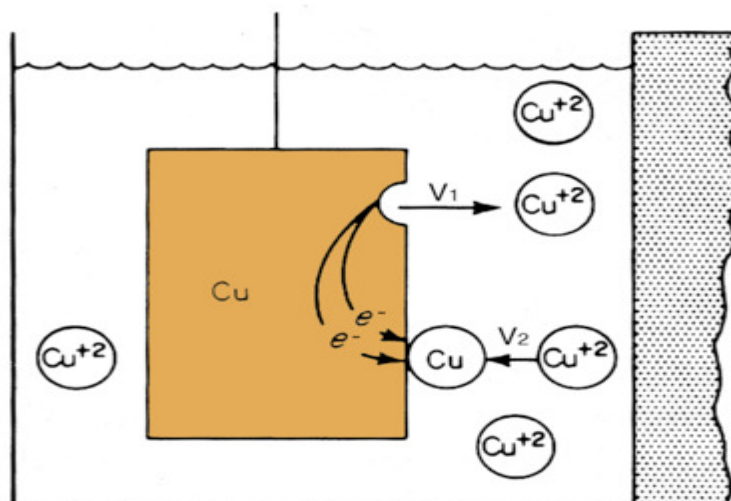


Figura 2.3- Velocidades iguais das reacções V_1 e V_2 .

acontecem ao mesmo tempo e à mesma velocidade, o mesmo sucedendo para o zinco imerso na solução de iões zinco.

A cada um destes conjuntos da solução mais o metal chama-se meia pilha ou eléctrodo. Se um voltímetro for colocado entre estas duas meias pilhas mede-se aquilo a que se chama o potencial da pilha, que neste caso para actividades iguais a um, à temperatura de 25°C e à pressão atmosférica, é de 1,1 V.

A possibilidade de construir pilhas de Daniell com diferentes metais e soluções é múltipla, assim como a determinação dos seus respectivos potenciais de pilha.

A escolha de uma meia pilha como referência, relativamente à qual todas as outras semi-pilhas são comparadas, permitiu estabelecer as chamadas tabelas de potenciais de eléctrodo ou redox. A meia pilha escolhida para referência, a que se atribui um potencial convencional de zero volts, nas condições PTN, foi a de hidrogénio/ião hidrogénio (6). Na construção de um eléctrodo de hidrogénio utiliza-se frequentemente a platina sobre a qual a reacção de eléctrodo ocorre:



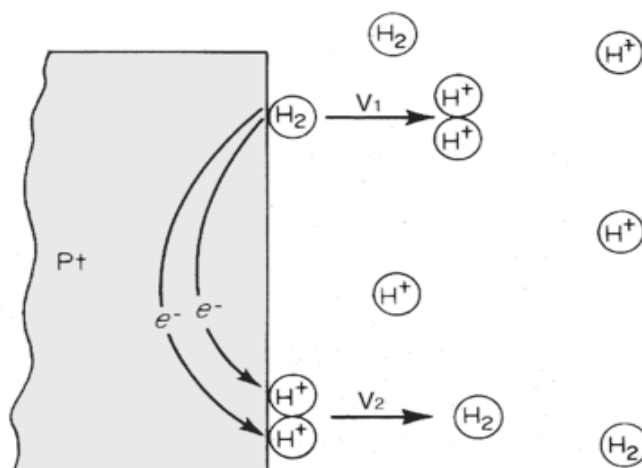


Figura 2.4- Reacções em equilíbrio no Eléctrodo de hidrogénio.

As tabelas de potenciais redox são determinadas em condições padrão: temperatura de 25° C, pressão de 1 atmosfera e concentrações com actividade igual a um. Para determinar os potenciais de semi-pilha fora das condições de padronizadas utiliza-se a equação de Nernst;

$$E = E_0 + 2,3 \frac{RT}{nF} \text{Log} (a_{\text{oxi}}/a_{\text{red}}) \quad (7)$$

onde E_0 , corresponde ao potencial de equilíbrio padrão, R a constante dos gases perfeitos, n o número de electrões trocados, F a constante de Faraday e a_{oxi} e a_{red} as actividades das espécies oxidadas e reduzidas.

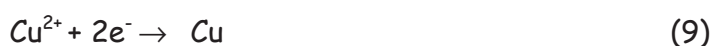
Da expressão para a variação da energia livre de Gibbs (1), pode-se estabelecer facilmente que o eléctrodo com o valor de potencial mais baixo tem tendência para se oxidar, e o eléctrodo com potencial mais alto para se reduzir.

No caso da pilha de Daniell atrás referida, e consultando a tabela 2.1, com os respectivos potenciais redox, pode-se concluir que a tendência para o zinco libertar electrões (se oxidar) naquelas condições, é maior do que a do cobre.

Tabela 2.1: Potenciais padrão do zinco e do cobre

Semi-reacção	Potencial de redox padrão (V)
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$	+ 0,337
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Zn}$	- 0,744

Isto quer dizer que variação da energia livre de Gibbs para a pilha:



é negativa e por isso serão estas as reacções espontâneas.

Os valores dos potenciais de eléctrodo permitem saber, para uma determinada reacção electroquímica qual é o sentido mais favorável da reacção. Do ponto de vista corrosivo tal conhecimento significa saber se o metal tem ou não tendência para se oxidar num determinado meio, ou seja corroer-se.

No entanto, e apesar do sentido mais favorável de uma reacção poder ser o da oxidação do metal, tal não significa sempre que o metal se esteja a corroer. Do ponto de vista prático, mais importante do que a tendência de um metal para se oxidar, é a velocidade do próprio processo de oxidação que determina se o processo corrosivo é ou não importante. O metal pode ter tendência para se oxidar, mas se a velocidade desse processo for desprezável, pode dizer-se que no essencial, não existe corrosão.

Do ponto de vista corrosivo, a termodinâmica pode eliminar completamente a possibilidade de ocorrer corrosão, se para um dado metal num determinado meio a reacção de oxidação não for a mais provável termodinamicamente. Por outro lado, se o sentido da reacção mais favorável for o da oxidação do metal, o processo corrosivo pode dar-se ou não.

2.1.2 Diagramas de Pourbaix

Os diagramas de Pourbaix ou de potencial-pH, ajudam a prever qual a forma mais estável do metal em água para um determinado potencial de eléctrodo e pH. Além disso, permitem definir as zonas de pH e potencial onde os metais resistem à corrosão, figura 2.5.

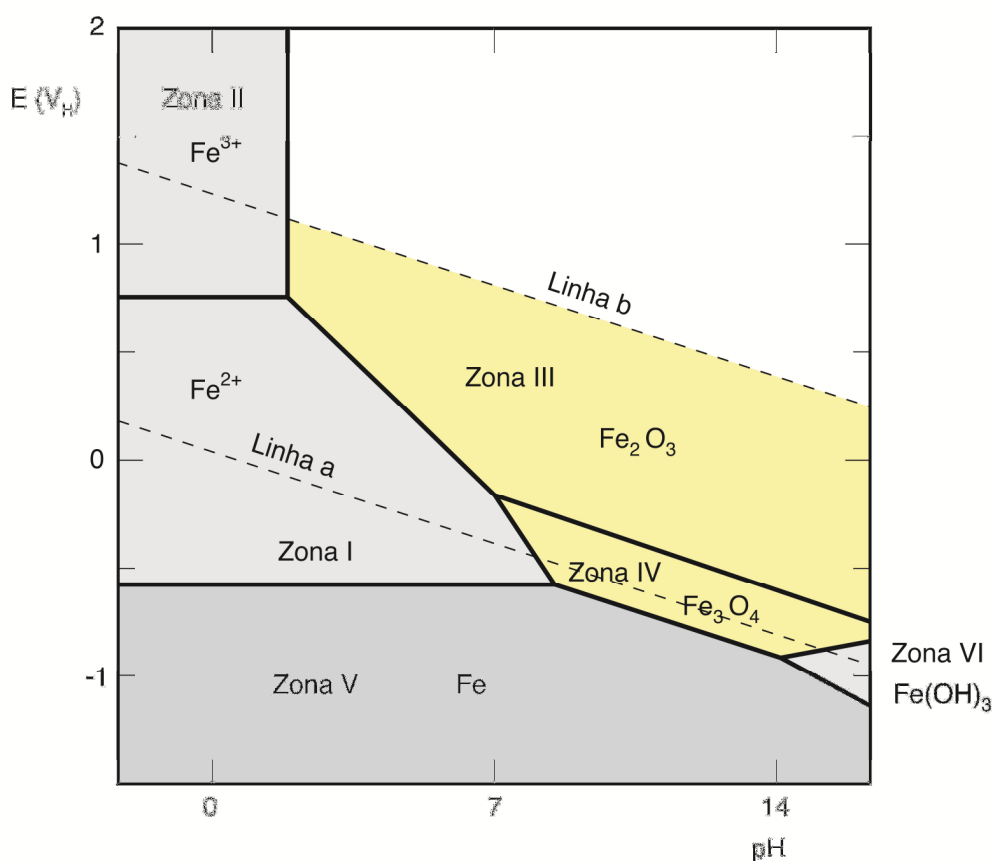
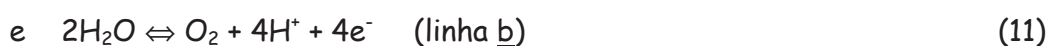
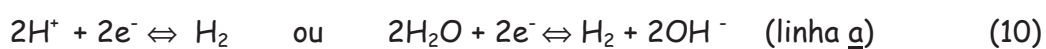
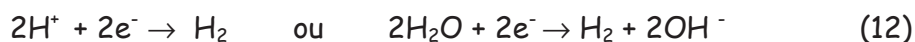


Figura 2.5- Diagrama de Pourbaix simplificado para o Fe-H₂O.

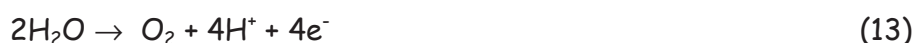
As linhas, a e b a tracejado representam as condições de equilíbrio das seguintes reacções electroquímicas à pressão e temperatura normais (PTN):



o que significa que nessas condições de pressão e temperatura normais (PTN), abaixo da linha a, a água tende a decompor-se por redução segundo as equações:



e acima da linha b, a água tende a oxidar, segundo a equação:



a região definida entre as linhas a e b é o domínio de estabilidade termodinâmico da água.

As zonas designadas por I e II no diagrama, representam regiões de estabilidade para os iões Fe^{2+} e Fe^{3+} . Tal significa que se o potencial de eléctrodo e o pH estiverem nessa zona o ferro corroer-se-á até a concentração de equilíbrio dos iões ser atingida, o que normalmente não acontece já que na grande maioria dos casos não se torna a atingir o equilíbrio e, por isso, o processo corrosivo não parará enquanto houver ferro.

Por outro lado, as zonas designadas por III e IV representam regiões de estabilidade para a formação de óxidos e hidróxidos do tipo $(\text{Fe}(\text{OH})_2, \text{Fe}_3\text{O}_4, \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ e } \text{Fe}(\text{OH})_3)$, que podem funcionar em determinadas condições como filmes de passivação inibindo o processo corrosivo.

A zona V, representa uma região cujos valores de potencial não permitem a oxidação do ferro. A esses potenciais para qualquer pH, o ferro está imune ao processo corrosivo.

Finalmente, a zona VI representa uma região potencial-pH onde os produtos de corrosão não são protectores permitindo o processo corrosivo.

2.1.3 Densidade de corrente de troca

Como atrás se referiu, as condições de equilíbrio químico e de conservação de carga numa reacção electroquímica obrigam a que a velocidade da reacção de oxidação seja igual à velocidade da reacção de redução, na semi-pilha. No caso, por exemplo, da reacção hidrogénio/ião hidrogénio:



quer isto dizer que a velocidade de conversão de iões hidrogénio em hidrogénio molecular em ($\text{mol}/\text{cm}^2.\text{s}$), é igual à velocidade de conversão do hidrogénio molecular em iões hidrogénio e electrões. Estas reacções de troca podem ser também expressas em densidade de corrente, já que são trocados dois electrões por cada conversão das espécies.

Define-se, assim, a chamada densidade de corrente de troca (i_0) como a velocidade das reacções de oxidação e redução que ocorrem num eléctrodo em equilíbrio, expressas por meio de uma intensidade de corrente por unidade de superfície. A expressão que relaciona as velocidades das reacções de troca e a densidade da corrente é a seguinte:

$$V_{\text{oxd}} = V_{\text{red}} = i_0 / nF \quad (16)$$

onde n , representa o número de electrões trocados e F a constante de Faraday. A tabela seguinte apresenta os valores da densidade de corrente de troca de algumas espécies em condições padronizadas.

Tabela 2.2: Valores da densidade de corrente de troca em condições padronizadas [1]

Espécie	Densidade de corrente de troca (A/cm ²)
mercúrio	10 ⁻¹²
ferro	10 ⁻⁷
platina	10 ⁻³
platinizado	10 ⁻²

As densidades de corrente de troca dependem de vários factores como; temperatura, características da solução e do tipo de superfície de suporte sobre a qual a reacção ocorre [1] como abaixo se exemplifica:

Tabela 2.3: Factores que influenciam a densidade de corrente de troca

Semi-reacção	Suporte	Solução	io (A/cm ²)
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$	Al	H ₂ SO ₄ (2 N)	10 ⁻¹⁰
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$	Au	HCl (1 N)	10 ⁻⁶
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$	Cu	HCl (0,1 N)	2 × 10 ⁻⁷
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$	Fe	H ₂ SO ₄ (2 N)	10 ⁻⁶

2.2 Cinética da corrosão

As reacções que descrevem os processos corrosivos reais são, na sua grande maioria, complexas do ponto de vista químico, pela variedade de espécies em jogo e pelos múltiplos ambientes presentes.

Um exemplo simples de um processo corrosivo é o de um prego de aço (liga com ± 95% Fe), dentro de um recipiente com uma solução ácida diluída. Facilmente se verifica que o aço se corrói activamente.

O processo corrosivo que então acontece, ferro a corroer-se numa solução ácida diluída, é idêntico ao de uma pilha de Daniell cujos eléctrodos são: ferro/ião ferro II e hidrogénio ião hidrogénio, curto circuitadas por um condutor eléctrico, figura 2.6.

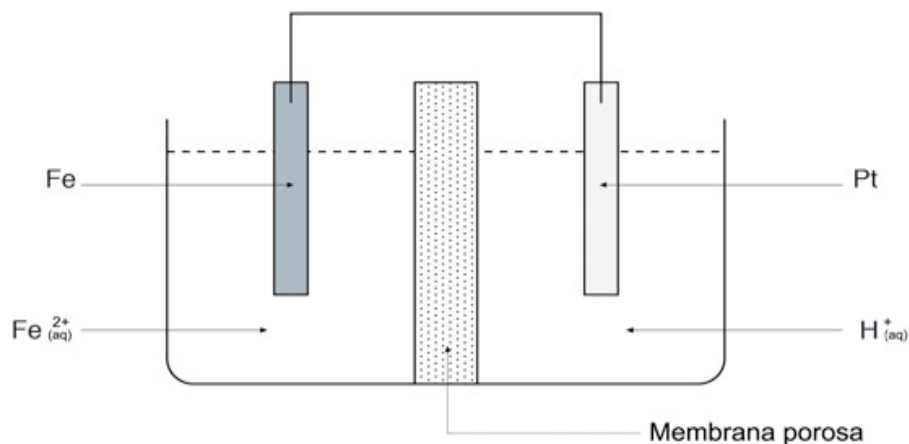
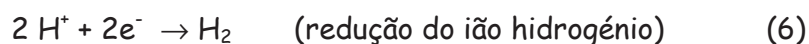


Figura 2.6- Representação da corrosão do ferro em meio ácido através da pilha de Daniell.

No preciso instante em que as semi-pilhas forem curto circuitadas, o equilíbrio químico deixa de existir e o ferro começa a dissolver-se (porque tem menor potencial de eléctrodo que o hidrogénio), libertando electrões. Os electrões do ferro são transferidos pelo condutor metálico até à platina onde são utilizados para reduzir os iões hidrogénio a hidrogénio molecular. As reacções que descrevem o processo são as seguintes:



e, ocorrem exactamente ao mesmo tempo e à mesma velocidade.

As reacções de oxidação e redução provocadas pelo curto-circuito das semi-pilhas vão alterar os potenciais de eléctrodo que até aí eram potenciais de eléctrodo em condições de equilíbrio. A este desvio do potencial em equilíbrio, para outro que de não equilíbrio, seja ele no sentido positivo ou negativo, chama-se polarização ou sobretensão ($\eta = E - E_{eq}$).

O fenómeno de polarização resulta na alteração do potencial de equilíbrio do eléctrodo provocada pela passagem da corrente eléctrica entre as duas semi-pilhas. A polarização ou sobretensão pode ser catódica ou anódica, figura 2.7.

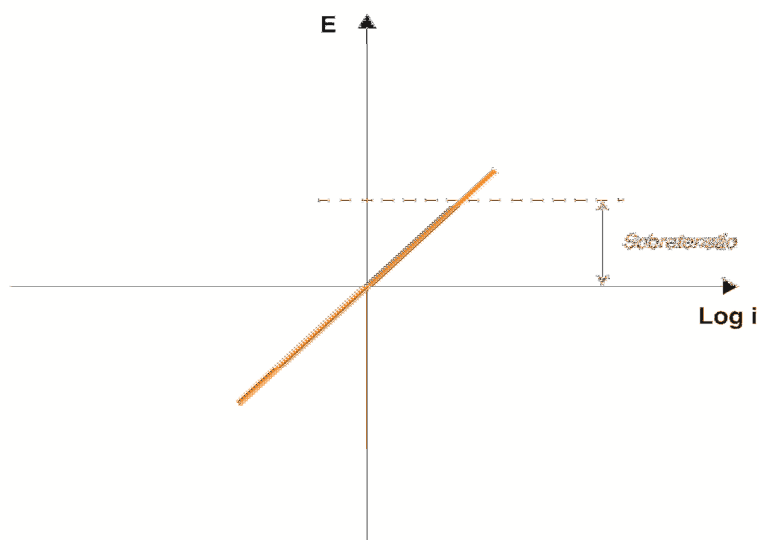


Figura 2.7- Polarização (alteração do potencial de equilíbrio pela passagem da corrente na semi-pilha).

No caso específico da pilha tipo Daniell, atrás referido, o efeito da polarização nessa pilha evidencia-se pela diminuição da diferença de potencial ao longo do tempo entre as duas semi-pilhas. O potencial da semi-pilha de ferro/ião ferro aumenta enquanto que o da semi-pilha de hidrogénio/ião hidrogénio diminui, figura 2.8.

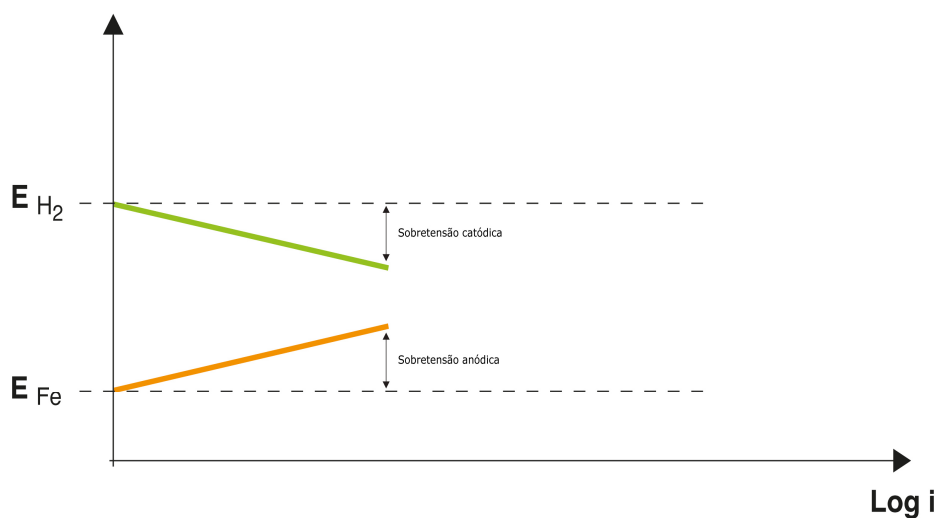


Figura 2.8- Representação da polarização na pilha tipo Daniell em meio ácido.

2.2.1 Polarização por activação

A polarização por activação condiciona a cinética das reacções de oxidação e redução a nível atómico, e está associada com a transferência de carga num eléctrodo.

Quando por exemplo os iões hidrogénio se reduzem para hidrogénio molecular à custa da incorporação de dois electrões, por simplificação assume-se que este processo é instantâneo e feito de uma só vez.

Do ponto de vista teórico vários passos intermédios são possíveis para a reacção de redução do hidrogénio, por exemplo:

- 1º - aproximação dos iões H^+ à superfície metálica
- 2º - adsorção ou fixação dos iões na superfície metálica
- 3º - trajecto dos electrões na superfície metálica até junto dos iões H^+
- 4º - transferência dos electrões para os iões H^+
- 5º - ligação entre os dois átomos de hidrogénio para formar H_2

de todos estes passos possíveis o mais lento limitará a velocidade da reacção de redução. Considerando o passo 4, verifica-se que existe uma barreira de energia (energia de activação), que dificulta a transferência dos electrões para os iões

hidrogénio, e que é responsável pelo fenómeno de polarização do eléctrodo. A expressão que relaciona a velocidade da reacção e a sobretensão provocada pela polarização de activação foi deduzida por Butler-Volmer. Uma simplificação da equação de Butler-Volmer para sobretensões elevadas é conhecida como equação de Tafel (2):

$$\eta = \pm \beta \log i_{\text{corr}} / i_0 \quad \text{com} \quad \beta = 2,3 RT / \alpha.nF \quad (18)$$

onde β é a constante de Tafel, α o factor de barreira de energia e i_{corr} a velocidade do processo corrosivo. Para a grande maioria das reacções electroquímicas a constante de Tafel varia entre 0,05 V e 0,15 V [1].

Da expressão (18), facilmente se verifica que a velocidade da reacção é "logaritmicamente" sensível às variações de potencial, e por isso, pequenas variações do potencial podem conduzir a elevadas velocidades de reacção, figura 2.9.

Um exemplo muito comum deste fenómeno de polarização por activação é a velocidade de reacção do zinco em meio ácido diluído comparada com a mesma velocidade mas do ferro no mesmo meio. O que acontece é que apesar do potencial do zinco ser maior do que o do ferro, a velocidade de oxidação do zinco em meio ácido é claramente menor do que a do ferro nas mesmas condições.

A explicação para este facto está relacionada com a barreira de energia desenvolvida para a ligação entre os electrões e os iões de hidrogénio ser maior para o zinco do que para o ferro.

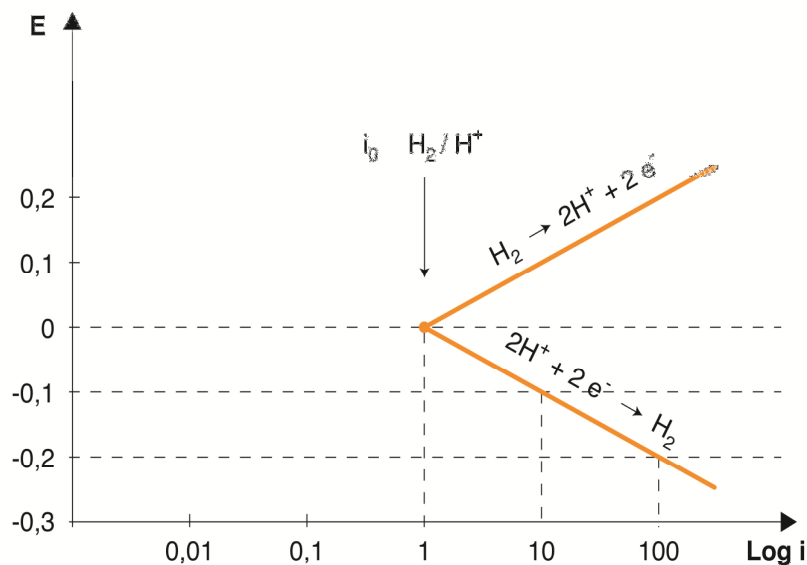


Figura 2.9- Curva de polarização de activação para o eléctrodo de hidrogénio [1].

2.2.2 Polarização por concentração

A polarização por concentração é causada pela variação de concentração entre a interface metal electrólito e o resto do electrólito. Considerando, por exemplo, a reacção de redução do hidrogénio, facilmente se percebe que para uma velocidade de redução baixa, a concentração de iões hidrogénio, é sensivelmente a mesma na zona de interface e fora dela. No entanto, para velocidades de redução elevadas será compreensível que na zona de interface essa concentração diminua a um passo mais acelerado do que fora dela. A manutenção dessa velocidade de redução dependerá neste último caso da velocidade de difusão dos iões hidrogénio na solução.

Desta forma, a velocidade de difusão dos iões na solução controlará a velocidade da reacção de redução. No limite pode definir-se a chamada densidade de corrente limite de difusão (i_d) expressa pela seguinte equação:

$$i_d = D.n.F.C/d \quad (19)$$

onde D representa o coeficiente de difusão, n o número de electrões trocados, F a constante de Faraday, C a concentração fora da zona da interface e d a espessura da camada de difusão.

A figura 2.10, representa uma curva de polarização por concentração, evidenciando as densidades de corrente limites impostas pela capacidade de transporte iónico do meio.

A expressão para a polarização por concentração, no caso de se desprezar a de activação, é a seguinte:

$$\eta_c = 2,3 RT/nF \log (1 - i_{corr} / i_d) \quad (20)$$

A influência que a polarização por concentração pode ter num sistema electroquímico pode ser determinada pela resolução das equações de Fick e de electroneutralidade.

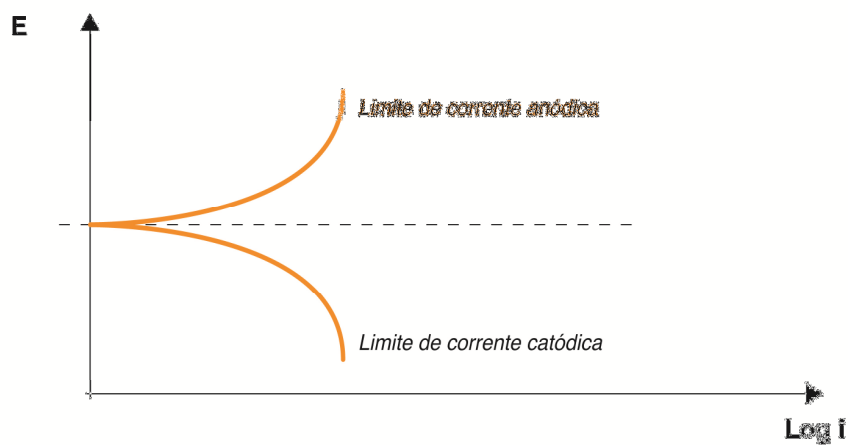


Figura 2.10- Curva de polarização evidenciando a polarização de concentração.

2.2.3 Polarização Óhmica ou Resistiva

A resistência eléctrica do electrólito e da camada de óxido formada sobre o metal originam uma queda de tensão quando a solução e o eléctrodo são atravessados por uma corrente eléctrica. Esta queda de tensão dá origem à chamada sobretensão

óhmica. A resistividade do electrólito, as características eléctricas dos produtos de oxidação e a própria forma do eléctrodo têm influência neste tipo de polarização. No caso particular do betão armado, a resistividade do betão e as características eléctricas do filme de passivação ou outro formado sobre a superfície são determinantes nos fenómenos de polarização. A expressão da polarização óhmica é a seguinte:

$$\eta_{\Omega} = R.i \quad (21)$$

onde R representa a resistência total do sistema e, i a densidade de corrente que atravessa esse mesmo sistema.

2.3 Passivação

A passivação de metais como o ferro, níquel, alumínio, crómio ou titânio é um fenómeno muito interessante do ponto de vista da protecção contra os fenómenos corrosivos. De uma forma simples, a passivação define-se como capacidade de um metal ou liga se recobrir com uma película de óxido (por vezes muito fina), que o isola do meio exterior, reduzindo desta forma a velocidade de corrosão para valores desprezáveis.

Os exemplos mais comuns de fenómenos de passividade são os do chumbo imerso em ácido sulfúrico concentrado, como nas baterias dos carros, e o do ferro imerso em ácido nítrico concentrado (> 70% em massa).

A consulta de uma tabela de potenciais de eléctrodo indica que tanto o ferro, como o chumbo têm potenciais de redução inferiores ao do hidrogénio e, por isso, seria de esperar que a oxidação desses metais em meio ácido fosse a reacção termodinamicamente mais favorável.

O que acontece, porém, é que estes dois metais imersos nesses meios deixam efectivamente de reagir, ou então reagem a uma velocidade desprezável, e por isso se diz que estão passivados. Para a explicação deste fenómeno existem algumas teorias

que atribuem esse estado de inatividade química à formação de um filme muito fino de óxido ou hidróxido sobre a superfície metálica que o isolaria do meio.

Do ponto de vista prático o mais importante é realçar que determinados metais, entre os quais o ferro, acima de um determinado potencial, cujo valor varia com o meio e outros factores, adquirem um comportamento de inatividade química, o que reduz a velocidade do processo corrosivo para valores desprezáveis.

Como atrás se disse, as condições de passividade dependem dos potenciais, do pH, da temperatura, da concentração de sais e oxigénio presentes no meio, entre outros factores. A figura 2.11, representa a curva de dissolução anódica característica de um metal activo-passivo como o ferro. Outros metais como o titânio por exemplo podem apresentar curvas distintas, figura 2.12.

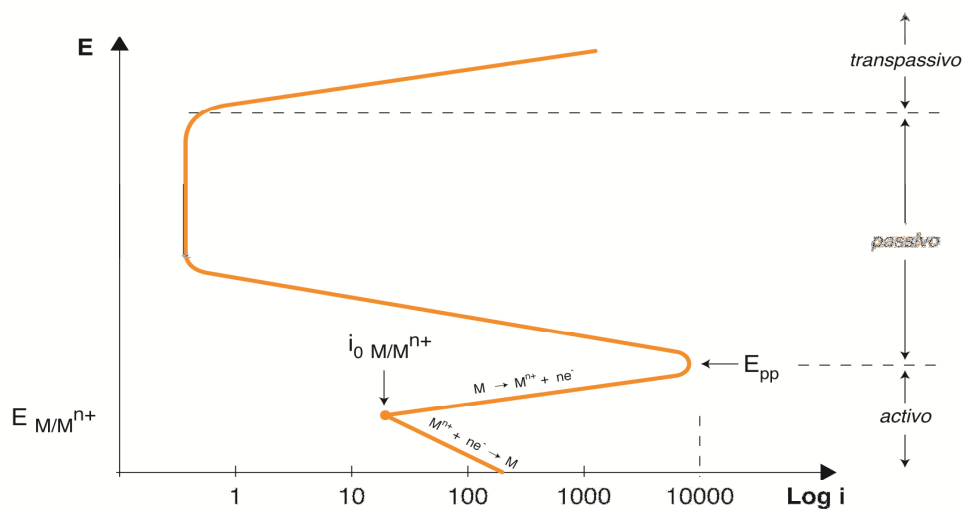


Figura 2.11- Curva característica de polarização anódica de um metal activo-passivo como o ferro.

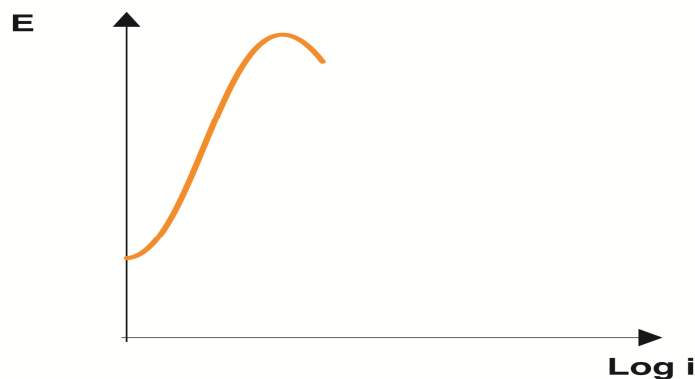


Figura 2.12- Curva de polarização anódica de um metal activo-passivo como o titânio.

Como se vê na figura 2.11, no início da polarização, o comportamento do metal corresponde ao descrito pela equação de Tafel (18), ou seja, a velocidade de dissolução do metal aumenta exponencialmente com o aumento do potencial eléctrico. Designa-se este intervalo de potenciais como zona de actividade.

No entanto, ainda para valores mais nobres do potencial a velocidade de dissolução do metal desce abruptamente para um valor muito baixo, mantendo-se praticamente independente do potencial durante um largo intervalo de potenciais. Designa-se este intervalo de potenciais como zona de passividade.

Para valores de potencial ainda mais nobres que os anteriores, a velocidade de dissolução do metal aumenta outra vez de uma forma exponencial. Designa-se este intervalo de potenciais como zona de transpassividade.

Este tipo de comportamento activo-passivo de metais como o ferro abre perspectivas muito interessantes do ponto de vista da protecção contra a corrosão. No caso particular do betão armado, a passivação do ferro ou aço das armaduras deve-se ao valor do pH da matriz cementícia normalmente sempre superior a 11,5. Consultando o diagrama de Pourbaix para Fe-H₂O verifica-se que para valores de pH entre 11,5 a 13 os produtos de corrosão formados sobre o ferro são estáveis inibindo assim o processo corrosivo enquanto essas condições se mantiverem.

2.4 Velocidade de corrosão e teoria dos potenciais mistos

A teoria dos potenciais mistos, enunciada por Wagner e Traud no fim da década de 30 continua a ser uma forte ferramenta para a compreensão dos fenómenos corrosivos explicando, por exemplo o mecanismo de corrosão de um único metal numa solução aquosa ácida. A teoria parte de dois princípios [2]:

1º) Os ânodos e os cátodos estão uniformemente distribuídos por toda a superfície metálica e são infinitamente pequenos.

2º) o seu comportamento anódico ou catódico está constantemente em mutação, ou seja, agora ânodo mas no instante a seguir cátodo, e logo a seguir ânodo novamente e assim sucessivamente.

Para exemplificar a aplicação da teoria suponha-se que se introduz uma barra de zinco numa solução ácida, por exemplo de ácido nítrico. Como o zinco não é um metal passivável e o seu potencial é inferior ao do hidrogénio, o que se verifica é que toda a barra de zinco se corrói activamente na solução. As equações que descrevem o processo são:



Se o zinco estivesse em equilíbrio com os iões zinco e o hidrogénio em equilíbrio com os iões hidrogénio teríamos potenciais de equilíbrio reversíveis e as respectivas densidades de corrente de troca para cada espécie no equilíbrio.

Nesta situação, o que acontece é que quando se coloca o zinco dentro do ácido, as condições de equilíbrio exigidas para a reversibilidade das reacções deixam de existir e os potenciais de equilíbrio evoluem para outros potenciais. Como as velocidades das reacções de oxidação e redução têm de ser iguais, os potenciais de eléctrodo evoluem também para um valor comum (potencial misto), que se representa normalmente por E_{corr} (potencial misto ou de corrosão), figura 2.13.

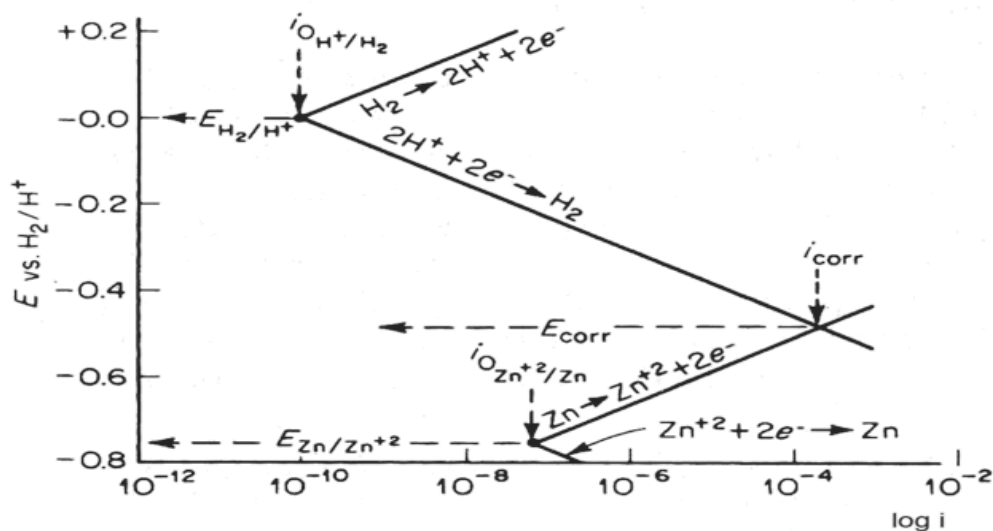


Figura 2.13- Representação do potencial misto e da densidade de corrente de corrosão [1].

A este potencial misto E_{corr} , onde a velocidade de dissolução do zinco é igual à da formação de hidrogénio molecular corresponde uma densidade de corrente designada por i_{corr} , e que mede a velocidade de corrosão do zinco neste meio.

O valor de i_{corr} tanto mede a velocidade de corrosão do zinco como a da produção de hidrogénio molecular. Se os valores da constante de Tafel forem conhecidos, assim como os valores da densidade de corrente de troca, aplicando a expressão (18) e recorrendo à lei de Faraday, pode ser estimada a velocidade de corrosão em função da perda da massa do zinco por unidade de tempo e área.

No caso do metal ter um comportamento activo-passivo como o ferro, podem existir várias situações como as representadas na figura 2.14.

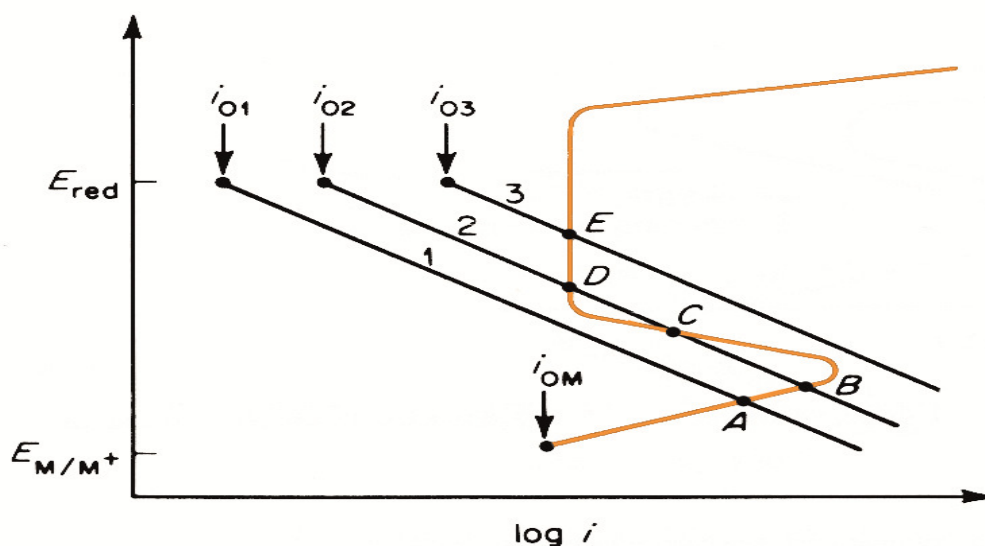


Figura 2.14- Comportamento de um metal activo passivo num meio corrosivo como o ferro.

Num primeiro caso, a intersecção gráfica das curvas correspondentes às duas reacções dá-se na zona activa, (ponto A). Ou seja, a representação gráfica da reacção de redução dos iões hidrogénio para hidrogénio molecular cruza a curva de oxidação do ferro ainda na zona activa. Um exemplo que documenta este comportamento é o do ferro em ácido nítrico diluído.

Num segundo caso, a intersecção gráfica das duas reacções dá-se já na zona passiva do ferro (ponto E). Tal situação pode representar o comportamento do ferro em ácido nítrico concentrado, onde praticamente o ferro não se corrói, devido à formação do filme de passivação.

Numa terceira possibilidade, o cruzamento das reacções origina três pontos de intersecção (pontos B, C e D). A intersecção C, não é estável o que significa que o sistema evolui ou para o ponto D ou para o ponto B. Se a intersecção ocorre no ponto B então o ferro corrói-se activamente, se pelo contrário, a intersecção for no ponto D, então a velocidade do processo corrosivo pode ser considerada desprezável.

O exemplo que pode ilustrar o comportamento atrás descrito é o do ferro mergulhado em soluções de ácido nítrico com concentrações crescentes.

3. Degradação do betão armado/corrosão

Na realidade, poucos são os exemplos conhecidos publicamente de colapsos de estruturas de betão armado, devidos à acção exclusiva da corrosão. A ponte de Ynys-y-Gwas no Reino Unido [3], o parque de automóveis em Syracuse nos Estados Unidos [4], e o telhado do palácio de congressos de Berlim [5], são, possivelmente, os acidentes mais conhecidos causados por processos puramente corrosivos.

A capacidade que o betão tem de proteger os varões de aço da corrosão é enorme. Para além da barreira física de protecção que a camada de recobrimento representa existe, também, uma outra barreira de carácter químico como é o valor do pH do betão. A qualidade do betão é por isso decisiva na protecção das armaduras onde factores como, quantidade e tipo de cimento, relação água/cimento, compacidade, porosidade, resistência à penetração de água e tempo de cura são importantes na resistência à corrosão do betão armado.

Hoje em dia, fala-se mais da durabilidade do betão em geral, do que da corrosão do betão armado em particular, mas a durabilidade não deixa de depender de um conjunto de propriedades intimamente relacionadas com a corrosão.

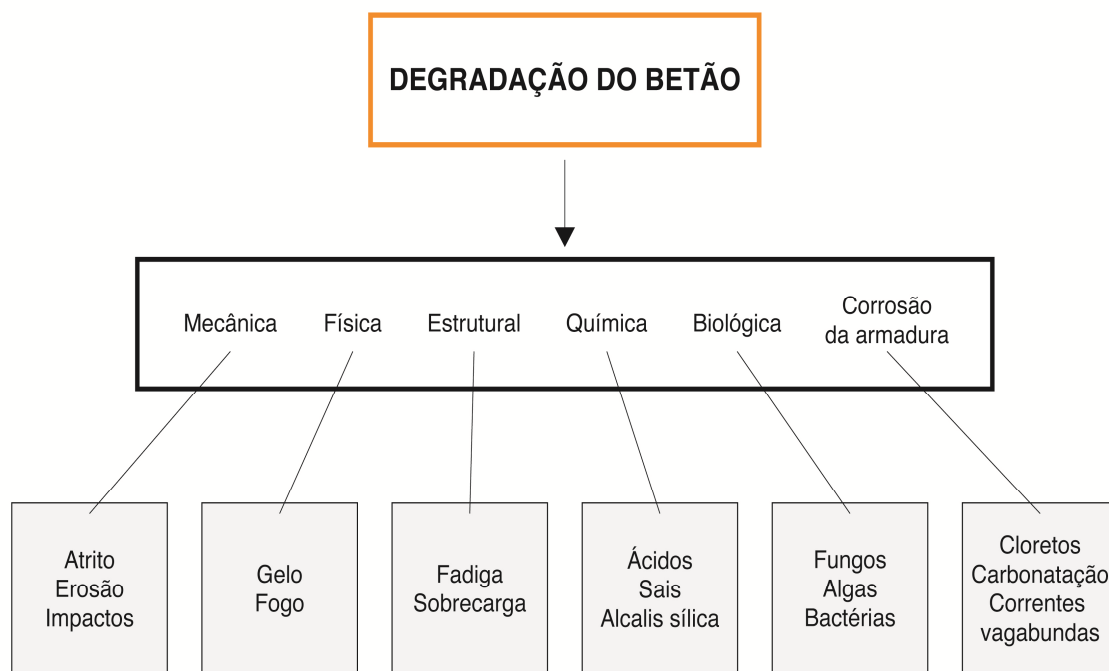
Problemas como a corrosão negra ou a corrosão em cabos de pré-esforço, onde uma pequena diminuição da secção pode ocasionar a sua ruptura, interferem fortemente na durabilidade da estrutura, e são de muito difícil detecção. As consequências dos fenómenos corrosivos no betão armado são essencialmente três:

- 1) perda de massa ou de secção nos varões de aço;
- 2) formação de produtos de corrosão de elevado volume molecular;
- 3) fissuração e desagregação do betão.

Para além da perda de massa ou de secção das armaduras pela corrosão é também importante a diminuição da ligação física entre o betão e os varões de aço pela formação dos produtos de corrosão na interface metal/betão.

Por outro lado, a estrutura microporosa do betão não permite transportar para fora da camada de recobrimento, os produtos de corrosão de elevado volume molecular que se formam na interface metal/betão por fenómenos de corrosão. O valor da pressão

exercida por esses óxidos no interior do betão é tão forte que provoca a sua fissuração, facilitando o acesso de mais água, oxigénio e sais até à armadura, catalisando o processo corrosivo, muitas das vezes, até à desagregação total do betão [6]. O diagrama seguinte resume os processos de degradação mais frequentes do betão armado:



3.1 Mecanismo corrosivo mais frequente no betão armado

Porque se corrói o "aço" dentro do betão? - é possivelmente a primeira pergunta que se deve fazer! - A segunda pergunta, talvez muito mais pertinente será. - Porque razão não se corrói o "aço" dentro do betão na grande maioria das estruturas ou obras de arte? - Seria espectacular que tal acontecesse, já que estrutura micro porosa do betão é rica em água e ar, que são dois poderosos oxidantes.

A resposta à segunda pergunta tem no entanto, uma explicação muito simples, a alcalinidade do betão. Dentro dos poros existem elevadas concentrações de óxidos de

cálcio, sódio e potássio, que originam hidróxidos da mesma espécie com um elevado grau de alcalinidade. O pH característico de um betão situa-se entre 11,5 e 13.

Consultando o diagrama de Pourbaix para (Fe-H₂O), verifica-se que para um pH situado entre 11,5 e 13 o aço macio produz à sua superfície uma película protectora vulgarmente conhecida por filme de passivação. No caso particular do betão esta película é extremamente fina e densa e, para aquele intervalo de pH, protege o aço da corrosão. O filme protector que se forma na interface metal betão será provavelmente parte óxido ou hidróxido de ferro e parte mineral [7].

A película que protege as armaduras no betão não é, infelizmente, imune às alterações de pH do betão causadas por fenómenos como a carbonatação ou lixiviação, nem tão pouco ao ataque por sais de cloretos. Quando tais alterações ou ataques acontecem, a película protectora dissolve-se e, diz-se então que o aço se despassivou, ou seja, vai "enferrujar".

As reacções electroquímicas que descrevem o que acontece a seguir à despassivação do aço são apresentadas seguidamente. Logo após a despassivação ocorre a dissolução do ferro na água presente nos poros do betão:



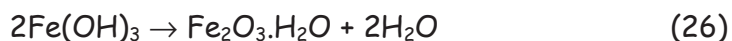
de seguida e para assegurar a electroneutralidade os electrões produzidos na reacção anódica devem ser "consumidos" por outra reacção, que ocorre quase sempre numa zona muito próxima à primeira. A reacção catódica mais frequente no betão é:



dando origem a:



Porém, o hidróxido de ferro II formado não é estável na presença de água e oxigénio, e transforma-se em hidróxido de ferro III (Fe(OH)_3 ou $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), com a conhecida cor castanho alaranjada [2]:



À medida que o óxido de ferro Fe_2O_3 hidrata, o seu volume aumenta tornando-se mais poroso. A densidade dos óxidos formados na interface metal/betão pode ser 1/6 a 1/10, inferior à do metal. Nestas circunstâncias a elevada pressão interna exercida pelo óxido sobre a camada de recobrimento origina fissuras e, mais tarde, a própria desagregação do betão como atrás se referiu.

Estima-se que perdas de secção nos varões de aço entre 10 μm e 100 μm possam produzir quantidade de óxido suficiente para provocar fissuração no betão [7]. Por outro lado, verificou-se em testes de laboratório [2] que a perda de secção de 15 μm a 40 μm no varão é suficiente para provocar fissuração em betões onde a relação entre espessura de recobrimento e o diâmetro do varão, varie entre 2 e 4.

Factores como o espaçamento entre os varões, geometria da estrutura, maior ou menor proximidade de esquinas, altura de recobrimento e diâmetro dos varões são também condicionantes do processo de fissuração do betão. Resumindo, o mecanismo mais vulgar descritivo do processo corrosivo no betão pode ser o seguinte:

Ferro + água + oxigénio + \longrightarrow produtos de corrosão, a que corresponde quatro passos fundamentais:

- 1) Oxidação do ferro com libertação de electrões e formação de iões ferro cuja hidrólise diminui a alcalinidade do betão.
- 2) Redução do oxigénio à custa dos electrões do ferro e aumento da alcalinidade do betão pela produção de iões OH^- .
- 3) Transporte dos electrões pelo metal da zona de oxidação para a zona de redução, originando uma corrente eléctrica.

4) Transporte de iões através do betão da zona de oxidação para a zona de redução, originando corrente iónica.

A velocidade do processo corrosivo dependerá, por isso, do passo mais lento que nunca será o do transporte electrónico através do varão de aço.

Por outro lado, se a armadura estiver passivada e não existirem outros factores de contaminação, como a presença de cloretos por exemplo, a oxidação torna-se lenta e a velocidade de corrosão diminui. "O processo corrosivo" é controlado, neste caso, pela passivação da armadura.

A velocidade de corrosão também diminui se, por exemplo, a reacção de redução não for alimentada, isto quer dizer que o oxigénio não chega à superfície da armadura em quantidade suficiente. Neste caso, é a velocidade do transporte do oxigénio através dos poros que controla a velocidade da reacção.

Finalmente pode acontecer que a resistência eléctrica do betão seja muito elevada e, por isso, a corrente iónica é negligenciável, que é o que acontece num betão muito seco. Diz-se então que o processo corrosivo nestas circunstâncias tem controlo óhmico. Por outro lado, a velocidade do processo corrosivo será elevada se em simultâneo, a armadura estiver despassivada, o acesso do oxigénio à armadura for fácil e se a resistividade do betão for baixa.

3.2 Velocidade do processo corrosivo

As curvas de polarização no betão são, hoje em dia, muito utilizadas para medir a chamada velocidade de corrosão instantânea da armadura. A relação entre a corrente anódica e o potencial permite estimar, pela equação de Tafel, a perda de metal dentro do betão. Uma curva de polarização pode, no entanto, alterar as condições da matriz cimentícia fazendo variar o pH ou a concentração iónica junto da armadura devido aos baixos coeficientes de difusão que o betão apresenta [8].

Deve-se, por isso, utilizar outras técnicas para além da medição da resistência à polarização linear, quando se quer avaliar o estado corrosivo de uma estrutura de betão armado de forma mais completa.

3.2.1 Curva de polarização anódica

Na ausência de contaminantes como os iões cloreto ou o dióxido de carbono, a curva típica de polarização anódica do ferro dentro do betão é apresentada na figura 3.1:

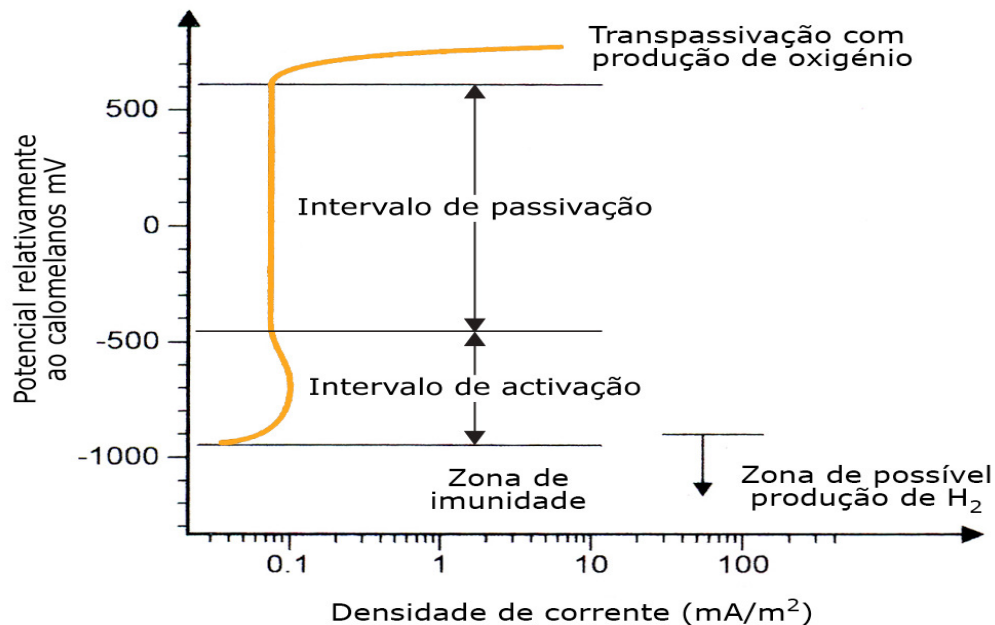


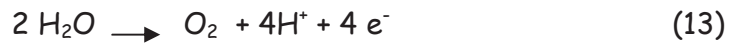
Figura 3.1- Curva de polarização anódica da armadura no betão.

Como se pode observar, na figura 3.1 para potenciais abaixo dos -1000 mV relativamente ao eléctrodo de calomelanos ($E_{(\text{calomelanos})} = E_{(\text{hidrogénio})} + 244 \text{ mV}$), o ferro não tem tendência para se oxidar e, por isso, está imune à corrosão.

Para potenciais entre -800 mV e +600 mV, o ferro tem tendência para se oxidar a uma velocidade muito baixa ($< 0,1 \text{ mA/m}^2 = 0,1 \text{ }\mu\text{m/ano}$), já que se encontra no estado passivo.

Para potenciais de equilíbrio entre -1000 mV e -800 mV, o filme de passivação não se forma ou não é estável e, por isso, o estado da armadura é activo. Refira-se no entanto que mesmo no estado activo a velocidade de corrosão é muito baixa.

Acima dos +600 mV, o aço diz-se transpassivado e a velocidade de oxidação pode aumentar para valores 100 a 1000 vezes superiores à do estado activo. A potenciais a rondar +1000 mV a decomposição da água pode ocorrer originando oxigénio e iões H^+ segundo a equação:



Uma situação como esta só acontece quando existem fontes de polarização exteriores como, por exemplo, no caso do aparecimento de correntes vagabundas ou de uma protecção catódica onde se inverteu a polaridade da armadura.

3.2.2 Curva de polarização catódica

A figura 3.2 descreve a curva de polarização de uma armadura dentro do betão para três possíveis situações:

- a) Betão ao ar livre
- b) Betão molhado ou húmido
- c) Betão imerso em água

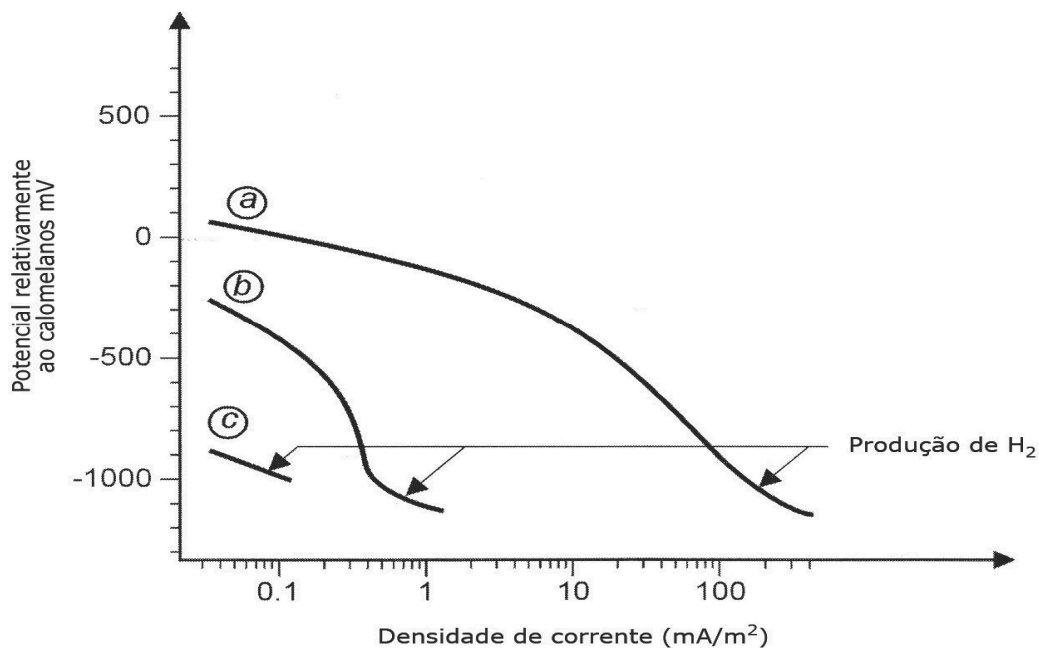
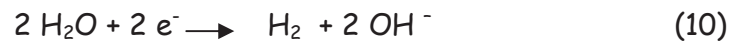


Figura 3.2- Curva de polarização catódica em condições de betão diferentes.

A velocidade do processo catódico depende do acesso de oxigénio à armadura. Desta forma, quanto mais água existir nos poros do betão, mais difícil será a difusão do oxigénio até à armadura. Para um determinado potencial, se a humidade relativa (Hr)

dentro do betão passar de 70% para cerca de 90 a 95%, a velocidade do processo catódico pode diminuir entre 100 a 1000 vezes [8]. Como se observa também na figura, para valores de potencial abaixo dos -900 mV (relativamente ao calomelanos), para além da redução do oxigénio é também possível que ocorra em simultâneo a libertação de hidrogénio, aumentando a velocidade do processo.



É exactamente o que acontece na situação c) onde não há oxigénio disponível e, por isso só a formação do hidrogénio é possível.

3.2.3 Curva de polarização anódica e catódica

Se a queda óhmica puder ser desprezada a velocidade do processo corrosivo é dada pela intersecção das duas curvas de polarização. A figura 3.3 pretende representar a velocidade de corrosão de uma armadura dentro do betão armado nas três situações distintas atrás referidas.

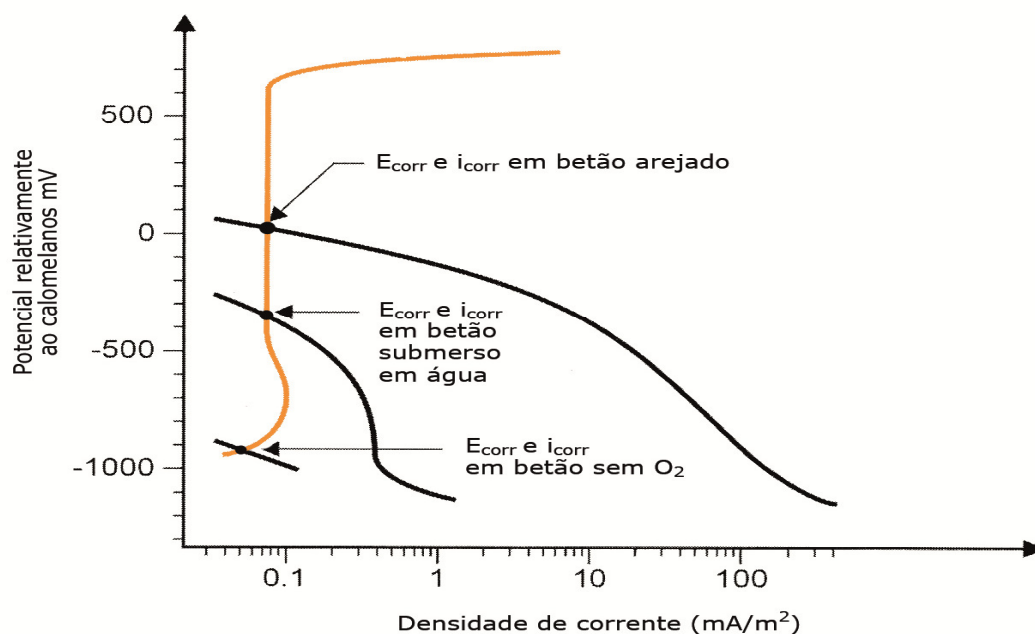


Figura 3.3- Velocidade de corrosão para as três condições de exposição do betão .

Na situação em que o betão está exposto ao ar livre, os potenciais de corrosão relativamente ao calomelanos podem variar entre +100 mV e -200 mV.

No caso de os poros estarem cheios de água e o oxigénio não chegar à armadura os potenciais de corrosão podem atingir valores bem abaixo de -400 mV relativamente ao calomelanos [8].

3.3 Tipos de corrosão no betão

Existem vários factores físicos e químicos que provocam a corrosão da armadura no betão armado [7, 9]. De seguida referem-se os mais usuais.

3.3.1 Corrosão negra (ausência de oxigénio)

A falta de oxigénio dentro dos poros do betão, como acontece quando há imersão em água, pode originar um processo corrosivo ainda mais dramático que o habitual, não só pelo aumento da velocidade do processo corrosivo, mas também pela completa ausência de sinais exteriores de corrosão. Na ausência de oxigénio livre dentro dos poros, a espécie resultante da dissolução do aço na água, iões Fe^{2+} , permanecerá em solução, não se formando, por isso, nenhum óxido expansivo apesar do fenómeno corrosivo estar a ocorrer. A reacção catódica é, neste caso, a seguinte:



Quando, por alguma razão (reparação ou inspecção), o aço corroído e o meio envolvente é exposto ao ar, a solução que o rodeia assume uma cor negra ou verde escura, de onde advém o nome deste tipo de processo corrosivo.

3.3.2 Corrosão bacteriana

A presença de bactérias aeróbias como as *Thiobacillus thiooxidans* nos solos ou em

águas poluídas é uma das responsáveis pela rápida degradação de estruturas de betão armado. Exemplos deste tipo de fenómeno corrosivo são característicos em ETARS ou em condutas de efluentes industriais.

O mecanismo corrosivo é simples, as bactérias produzem ácido sulfúrico por oxidação dos sulfitos ou compostos de enxofre, provocando a diminuição do pH do betão e a consequente despasseivação do aço. Ao mesmo tempo, o ácido sulfúrico reage com o hidróxido de cálcio livre ou com o aluminato tricálcico, ambos presentes no betão, produzindo cristais de sulfoaluminatos de cálcio que se expandem provocando primeiro fissuração e depois desagregação do betão, expondo a armadura ao meio exterior.

Outras bactérias anaeróbicas, como as *Desulfovibrio desulfuricans* presentes nos esgotos, reduzem para sulfureto os compostos orgânicos e inorgânicos ricos em enxofre presentes nessas águas. Muitas das vezes este processo produz H_2S , provocando a despolarização da reacção catódica e a formação de FeS , aumentando o processo corrosivo [2].

3.3.3 Corrosão por correntes vagabundas

A corrosão por influência de correntes vagabundas ou "Faraday currents" é um fenómeno que ocorre quando estruturas de betão armado estão muito próximas de fontes de corrente contínua (d.c) de elevada potência, como é o caso de linhas de eléctricos e comboios.

É geralmente aceite que este fenómeno corrosivo no betão é muito pouco frequente, quando a fonte de tensão é de origem alternada (a.c). Outros autores sugerem por outro lado, que a corrosão por correntes vagabundas originadas por fontes a.c pode ser significativa [10]. O caso mais evidente deste facto é o que acontece em estruturas que estejam protegidas catodicamente e próximas de fontes AC.

O mecanismo do processo corrosivo por correntes vagabundas pode ser descrito da seguinte forma: por deficiência de isolamento a corrente de retorno escapa-se através do betão, pelos varões de aço, até à terra. No caminho para a terra, a

corrente escolhe sempre o percurso de menor resistência eléctrica, podendo saltar de varão em varão, não só por condução electrónica como também por condução iónica. Nas zonas de saída da corrente para a terra ou de um varão para o outro, originam-se fenómenos corrosivos que podem ter velocidades elevadas. A zona de saída da corrente torna-se electricamente mais positiva, funcionando como um ânodo.

3.3.4 Lixiviação/eflorescências

Apesar de directamente este processo não ser de carácter corrosivo, ele contribui decisivamente para a degradação do betão em muitas estruturas. A presença de eflorescências de carbonato de cálcio à superfície do betão é um sinal evidente deste processo de degradação.

O mecanismo da lixiviação está relacionado com a reduzida resistência do betão à penetração de água. Quando a água, por alguma razão estrutural ou outra, consegue atravessar o betão, arrasta consigo o hidróxido de cálcio por dissolução, que reage com o dióxido de carbono presente na atmosfera produzindo depósitos de carbonato de cálcio.



A diminuição da quantidade de hidróxido de cálcio dentro dos poros do betão faz diminuir o pH e aumenta a porosidade do betão enfraquecendo-o.

3.3.5 Reacções álcalis-sílica

As reacções álcalis-sílica são outro exemplo de uma forma de degradação do betão onde os fenómenos corrosivos só aparecem numa segunda fase do processo.

O problema reside na possível reactividade dos agregados do betão constituídos por sílica (SiO_2) reactiva, cujos exemplos mais comuns são a opala, e a calcedónia. Estes agregados reactivos, na presença de água reagem com as substâncias alcalinas do

betão gerando geis de sílica, com propriedades expansivas, que provocam primeiro fissuração e depois desagregação do betão.

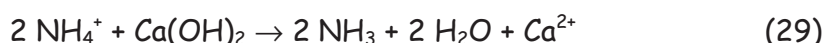
As reacções entre a sílica e os hidróxidos só são possíveis para teores de álcalis totais no betão superiores a 0,6%, e na presença de água [11].

3.3.6 Ataque por sais

A possibilidade dos sais alterarem a condutividade do betão, e reagirem quimicamente com os seus componentes ou despassivarem a armadura, torna-os determinantes do ponto de vista corrosivo.

3.3.6.1 Sais de amónia

Os sais de amónia reagem com o betão libertando amoníaco. A amónia reage com o hidróxido de cálcio, dissolvendo-o e formando amoníaco gasoso que se liberta através dos poros do betão para o exterior. A dissolução do hidróxido de cálcio origina a diminuição do pH do betão e, conseqüente, despassivação da armadura. A reacção que descreve o processo é a seguinte [12]:



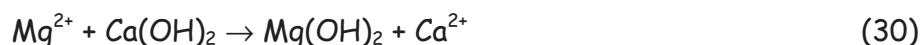
A tabela 3.1 indica a relação entre a concentração de iões amónio e o grau de ataque ao betão, retirada da norma DIN-4030 [13].

Tabela 3.1: Relação entre a concentração de amónia e o grau de ataque ao betão

Grau de ataque do betão	Concentração de NH_4^+ em mg/l
Fraco	15 a 30
Forte	30 a 60
Muito forte	> 60

3.3.6.2 Sais de magnésio

Mecanismo semelhante, têm os sais de magnésio que formam hidróxido de magnésio ao reagir com o hidróxido de cálcio presente no betão [13,14]. A reacção que descreve o processo é a seguinte:



A tabela 3.2 indica a relação entre a concentração de iões magnésio e o grau de ataque ao betão, retirada da norma alemã DIN-4030 [13,14].

Tabela 3.2: Relação entre a concentração de Mg^{2+} e o grau de ataque ao betão

Grau de ataque do betão	Concentração de Mg^{2+} em mg/l
Fraco	200 a 300
Forte	300 a 1500
Muito forte	> 1500

Outros sais como o cloreto de ferro III ou cloreto de alumínio, facilmente hidrolisáveis, produzem soluções ácidas muito agressivas quando dissolvidos na água presente nos poros do betão. As reacções são as seguintes [12]:



3.3.6.3 Sais de sulfato

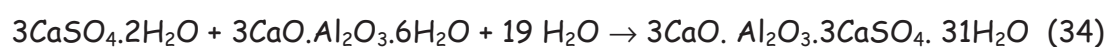
Os sulfatos são extremamente agressivos quando em contacto com o betão armado. O ataque por sulfatos assume características de natureza mais mecânica do que electroquímica, já que envolve a formação de cristais de sulfoaluminato de cálcio e de sulfato de cálcio com elevadas capacidades expansivas. A formação destas substâncias no seio do betão gera elevadas pressões internas, que podem causar a

fissuração e desagregação do betão [15]. As reacções que descrevem o processo químico de formação destes cristais são as seguintes:

i) as soluções de sulfato reagem com o hidróxido de cálcico livre formando sulfato de cálcio hidratado,



ii) o sulfato de cálcio hidratado reage com o aluminato tricálcio hidratado formando, sulfoaluminato de cálcio [12].



A tabela 3.3 apresenta os valores dos volumes moleculares das substâncias atrás referidas [12].

Tabela 3.3: Volume molecular dos produtos formados durante o ataque por sulfatos

Composto	Volume molecular (cm ³)
Ca(OH) ₂	33,2
CaSO ₄ ·2H ₂ O	74,2
3CaO·Al ₂ O ₃ ·6H ₂ O	150,0
3CaO·Al ₂ O ₃ ·3CaSO ₄ ·31H ₂ O	715,0

Para além do efeito desagregador do betão, os sulfatos também provocam a diminuição do pH, despassivando a armadura.

As percentagens ou concentrações de sulfatos necessárias para degradar o betão são apresentadas na tabela 3.4 [15]:

Tabela 3.4: Relação entre o grau de ataque corrosivo e a quantidade de iões sulfato

Grau de ataque dos sulfatos ao betão	Percentagem em iões sulfato dissolvidos em água ou misturados no solo em massa	Concentração em ppm de iões sulfato na água
desprezável	0,0 a 0,1	0 a 150
médio	0,1 a 0,2	150 a 1000
elevado	0,2 a 0,5	1000 a 2000
muito elevado	> 0,5	> 2000

Não existe muita informação disponível sobre o teor crítico de sulfatos dentro betão. Para argamassas não contaminadas e produzidas com cimento Portland normal é possível medir dentro dos poros concentrações de iões sulfato que variam entre 0,3 e 31 milimoles por litro [16].

3.3.6.4 Cloretos

O ataque por cloretos no betão armado é possivelmente o assunto mais estudado de corrosão no betão. Os cloretos, como se sabe, provocam corrosão por picada e, nos casos mais severos, corrosão uniforme. As fontes de contaminação do betão por iões cloreto são inúmeras:

- Utilização de aditivos como o cloreto de cálcio (acelerador de presa).
- Utilização da água do mar ou outras águas contaminadas para a amassadura do betão.
- Inertes contaminados com sais de cloreto ou mal lavados.
- Difusão de cloretos quando a estrutura está imersa em água do mar ou próxima de ambientes marinhos.
- Difusão quando o cloreto de sódio é utilizado como sal fundente em estruturas com gelo.

O processo de ingresso e progressão dos cloretos no betão pode ser explicado por acção de um mecanismo duplo, primeiro de sucção e de difusão, depois. A difusão dos iões cloreto através betão pode ser descrita pelas leis de Fick [17]:

$$d [Cl^-]/dt = D_c d^2 [Cl^-]/ dx^2 \quad (35)$$

onde $[Cl^-]$, é a concentração de íão cloreto a uma profundidade x , t o tempo e D_c é o coeficiente de difusão dos íões cloreto no betão. Existem vários modelos que descrevem este processo de contaminação onde outras variáveis como a temperatura e a capilaridade têm também influência.

O tipo de cimento, a percentagem de cinzas ricas em sílica eventualmente presentes, a porosidade, a relação água/cimento e até a idade do betão são, entre outros, factores que condicionam a velocidade de progressão dos cloretos através do betão. Em cimentos onde, por exemplo, as quantidades de aluminatotricálcico (C_3A) são elevadas, a resistência à penetração de cloretos é claramente maior quando comparada com outros cimentos com menor concentração de C_3A [18].

A diminuição da velocidade de penetração dos cloretos neste tipo de cimentos está relacionada com a formação de cloroaluminatos de cálcio, que resultam da reacção do C_3A com os cloretos livres. A concentração de cloretos livres disponíveis para avançar por difusão é menor, devido às ligações químicas estabelecidas com o C_3A .

O mecanismo de ataque dos íões cloreto é muito simples. Os cloretos "dissolvem" localmente o filme de passivação da armadura sem alterar o pH local, iniciando o fenómeno corrosivo. Durante o processo de quebra do filme de passivação, os cloretos não são consumidos, ficando rapidamente disponíveis para reiniciar mais processos de despassivação.

A quantidade de íões cloreto necessária para despassivar uma armadura está relacionada com a concentração de íões hidróxido presentes nos poros. Quando a concentração de íões cloreto excede em 0,6 a concentração de íões hidróxido, o filme de passivação "dissolve-se" [19].

O valor crítico de 0,6 para o quociente entre as concentrações de íões cloreto e hidróxido corresponde a uma percentagem de 0,2% em massa de cloretos relativamente à massa de cimento, ou de 0,05% relativa a massa de betão [7]. As

tabelas seguintes relacionam as percentagens de iões cloreto com o risco de corrosão, mostrando as quantidades admissíveis de cloretos no betão.

Tabela 3.5: Relação entre o risco de corrosão e a percentagem de cloretos determinados pela norma BS 1881 [20].

Risco de corrosão	% de cloretos relativamente a massa de cimento	% de cloretos relativamente a massa de betão
desprezável	< 0,2	< 0,03
baixo	0,2 a 0,4	0,03 a 0,06
médio	0,4 a 1	0,06 a 0,14
alto	> 1	> 0,14

Tabela 3.6 : Limites da percentagem de cloretos relativamente à massa de cimento determinados por diferentes técnicas de determinação de iões cloreto no betão [21].

Risco de corrosão	% de cloretos em massa relativamente à massa de cimento ASTM C1152	% de cloretos em massa relativamente à massa de cimento ASTM C1218 (cloretos livres)	% de cloretos em massa relativamente à massa de cimento ACI 222.1:96 (cloretos livres)
Betão armado pré-esforçado	0,08	0,06	0,06
Betão armado molhado	0,10	0,08	0,08
Betão armado seco	0,20	0,15	0,15

Factores como a inexistência de oxigénio dentro dos poros, a elevada resistividade ou a própria qualidade do betão podem alterar o valor crítico entre as massas de cloretos e de cimento. Por exemplo, uma pequena variação no pH do betão pode conduzir a uma enorme variação do número de iões hidróxido disponíveis dentro dos poros e, conseqüentemente, alterar o quociente OH^-/Cl^- .

Da mesma forma, betões com elevada resistividade ou secos não terão água suficiente nos poros para transportar os iões cloreto até à armadura. Por isso, mesmo em presença de concentrações muito elevadas de cloretos dentro do betão, o processo corrosivo tenderá a não ocorrer no caso de o betão estar seco.

A principal forma de determinar o teor de cloretos no betão é por ataque ácido (BS 1881). Outras técnicas estão disponíveis, nomeadamente as utilizadas em campo como as tiras sensíveis a cloretos e os eléctrodos dedicados ou sensíveis a iões cloreto [22]. Em termos de rigor, os eléctrodos são claramente melhores que as tiras, mas os resultados deverão ser sempre confirmados em laboratório, por questões de controlo e de fiabilidade.

Todos estes métodos medem o teor de cloretos totais no betão o que significa que os cloretos ligados ao C_3A ou adsorvidos nos inertes são também contabilizados, apesar de não contribuírem para o processo corrosivo. Técnicas como a extracção da água dos poros ou "soxhlet extraction (AASHTO T260)" permitem medir apenas a concentração de cloretos livres, mas são muito menos precisas e reprodutíveis [22]. Apesar destas técnicas permitirem a determinação da concentração de cloretos livres, o valor crítico, do ponto de vista prático, traduz sempre a concentração total de cloretos.

A recolha de amostras para a determinação da percentagem de cloretos é também muito importante, pois deve ser representativa de toda a estrutura ou pelo menos da zona que se está a estudar. As amostras podem ser obtidas por extracção de provetes ou recolha do pó de betão (± 25 g), que se obtém pela realização de furos a profundidades crescentes. Muitas vezes, os primeiros milímetros (0 a 10 mm) da amostra recolhida têm de ser desprezados por conterem excesso de sais, no caso em que estes se depositam à superfície do betão e se concentram por evaporação da água. Outras vezes é exactamente ao contrário, quando a água do meio ou da chuva promove a lavagem da superfície de betão.

3.3.7 Carbonatação

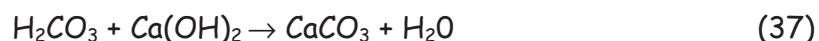
Os fenómenos de carbonatação do betão são, hoje em dia, pouco frequentes, pelo menos em novas estruturas, já que as espessuras de recobrimento estão bem definidas e podem ser facilmente verificadas.

A carbonatação do betão resulta da reacção do dióxido de carbono presente na atmosfera com os hidróxidos de sódio, potássio e cálcio presentes nos poros. As reacções que descrevem o processo corrosivo são as seguintes:

1) o dióxido de carbono reage directamente com o hidróxido de cálcio, produzindo carbonato de cálcio nos poros.



2) o dióxido de carbono reage com a água produzindo ácido carbónico que, por sua vez, reage com o hidróxido de cálcio produzindo outra vez carbonato.



Qualquer destas reacções leva à diminuição da concentração de hidróxido de cálcio nos poros e, conseqüentemente, ao abaixamento do pH para valores próximos de 8, despassivando a armadura e iniciando um processo de corrosão localizada ou até uniforme. A carbonatação, no entanto, melhora as características físicas do betão aumentando a sua resistência mecânica devido ao preenchimento dos poros com carbonato de cálcio.

Um outro efeito da carbonatação é a libertação de cloretos que estão ligados na matriz do betão, figura 3.4. O abaixamento do pH promove a quebra de ligações entre os C_3A e os cloretos, deixando-os disponíveis para acelerar o processo corrosivo [7].

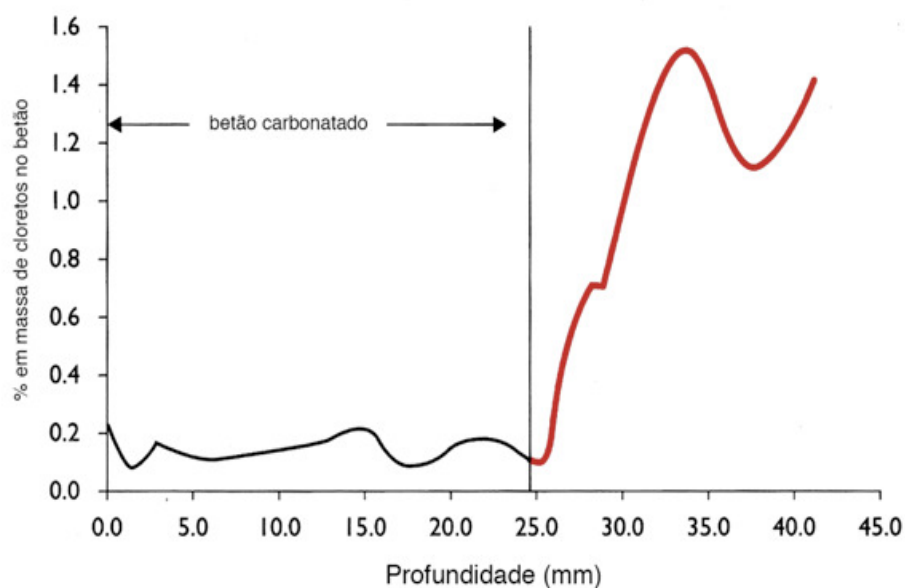


Figura 3.4- Libertação dos cloretos ligados na frente de carbonatação.

A carbonatação do betão é facilitada quando a qualidade do betão não é a adequada. Pequenas espessuras de recobrimento, elevada relação água/cimento, reduzidas quantidades de cimento e ciclos de humedecimento e secagem, são condições que favorecem a velocidade de carbonatação. Pelo contrário, elevadas reservas de hidróxido de cálcio, boa compactação, adequado processo de cura e adição de cinzas volantes pozzolânicas retardam o processo de carbonatação.

A humidade relativa atmosférica e a quantidade de água dentro dos poros são também factores que influenciam a velocidade de carbonatação. Para humidades relativas entre 50% e 70%, a velocidade de carbonatação atinge valores máximos, decaindo a partir daí [23] e tornando-se praticamente desprezável para humidades relativas superiores a 95%. Este facto é seguramente devido à maior dificuldade de difusão do CO_2 através da água.

Uma forma simples de descrever a velocidade de carbonatação é assumir que esta grandeza é inversamente proporcional à espessura de betão a ser percorrida. No fundo, um fenómeno de difusão que pode ser definido pelas leis de Fick.

$$dx/dt = D/x \quad (38)$$

onde x representa a profundidade de carbonatação, t o tempo e D o coeficiente de difusão. Integrando a expressão anterior obtém-se:

$$t = K x^2 + K_0 \quad (39)$$

ou resolvendo em ordem a x resulta:

$$x = A \sqrt{t} + A_1 \quad (40)$$

com K , K_0 , A , e A_1 constantes. Em países nórdicos como a Noruega e Dinamarca a constante de integração K_0 reflecte as condições superficiais da estrutura de betão, como a existência de fissuras, desagregação ou até a presença de gelo nos poros do betão. O valor de K_0 pode variar de 0 até 10 mm [24].

No entanto, à medida que o betão vai carbonatando, a morfologia porosa vai sendo alterada, assim como as próprias características físicas do betão, nomeadamente a resistência à compressão, alterando-se também os coeficientes de difusão e desviando-se do perfil parabólico da equação (21).

Em face deste comportamento, utiliza-se uma expressão mais simples para descrever o processo de carbonatação:

$$x = A t^n \text{ onde } 0 < n < 1 \quad (41)$$

sendo x representa a profundidade de carbonatação, A o coeficiente de difusão e t o tempo (em anos).

Na grande maioria dos estudos feitos até hoje assumiu-se o valor de 0,5 para n , de forma a poder calcular o valor de A e estimar a velocidade de carbonatação nas diversas estruturas. Num estudo efectuado a um elevado número de estruturas de betão armado [25], foram determinados os coeficientes de difusão considerando $n = 0,5$. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 3.7 [7].

Tabela 3.7: Coeficiente de difusão do CO₂ estimado em vários tipos de estruturas de betão

Número, tipo de estrutura e idade	Variação dos Coeficientes de difusão (ano ^{0,5} / mm)	Média dos coeficientes de difusão (ano ^{0,5} / mm)
11 prédios com idades entre os 8 e 24 anos	1,2 a 6,7	3
7 parques de automóveis com idades entre 14 e 41 anos	2,2 a 7,6	4,3
1 molhe marítimo com 10 anos	1,8	-
1 ponte com 90 anos	1,9	-

A expressão ($x = At^{1/2}$) usada para determinar a velocidade de carbonatação no betão está de tal forma generalizada que existe na internet uma pequena aplicação <http://projects.bre.co.uk/rebarcorrosioncost/> que ajuda a determinar velocidades de carbonatação de estruturas de betão armado, baseadas na expressão (41) com $n=0,5$. A determinação da profundidade de carbonatação é um ensaio simples de fazer. Após a recolha de um carote ou a execução de um furo, o betão é borrifado com uma solução de fenolftalaína em água e álcool. O ponto de viragem deste indicador é 9 passando de incolor para rosa. Como o ponto de viragem da fenolftalaína é 9 e a armadura despassiva-se para pH inferiores a 11, não é necessário que a frente de carbonatação esteja encostada à armadura para só nessa altura ocorrer a despassivação do aço. Tal situação, induz muitas vezes no erro de só se considerar como ataque grave por carbonatação quando a mudança de cor do betão está encostada à armadura. Existem vários documentos orientadores para a determinação da profundidade de carbonatação, como por exemplo BRE Digest 405 ou DRAFT prEN 14630 [26].

3.3.8 Ataque por ácidos

O betão é muito sensível a contaminantes de origem ácida. Soluções aquosas de ácidos como o sulfúrico, clorídrico, acético e nítrico são muito agressivas para as estruturas

em betão armado. A simples dissolução do dióxido de carbono em água como atrás se referiu é suficiente para alterar as características protectoras do betão.

A agressividade destas soluções ácidas depende do tipo de sais formados e da sua solubilidade iónica. A regra é simples: maior solubilidade traduz maior agressividade da solução ácida.

O ataque ácido resulta da alteração do equilíbrio químico dentro dos poros do betão por reacção com as substâncias ácidas. Dessas reacções resultam outros sais, como por exemplo, cloreto de cálcio ou sulfato de cálcio, que promovem a desagregação da matriz cimentícia.

A tabela 3.8 retirada da norma DIN-4030 [13], relaciona o pH dos ácidos com o grau de ataque ao betão.

Tabela 3.8: Relação entre o pH e o grau de ataque ao betão [2]

Grau de ataque do betão	pH do ácido
Fraco	6,5 a 5,5
Forte	5,5 a 4,5
Muito forte	< 4,5

4. Metodologias e técnicas mais utilizadas para a avaliação da corrosão do betão armado

A expressão "corrosão do betão armado" refere-se não só aos problemas da corrosão da armadura, mas também às condições de maior ou menor protecção da armadura pelo próprio betão.

A protecção do aço pelo betão é feita de duas formas: por barreira física, pela camada de recobrimento, e por acção química que resulta dos valores de pH característicos do betão que permitem o desenvolvimento de um filme de passivação sobre a armadura.

Apesar desta dupla protecção vários são os factores ou condições que conduzem ao desenvolvimento do processo corrosivo no betão, como por exemplo:

- reduzida espessura de recobrimento;
- baixa resistência do betão de recobrimento à penetração de CO_2 , sais e água;
- má compactação ou vibração do betão;
- presença de sais contaminantes ou gases como o SO_2 ou CO_2 ;
- presença de bactérias redutoras de sulfato;
- reduzida quantidade de cimento;
- elevada razão a/c.

O processo corrosivo no betão armado é um fenómeno "camuflado" quer isto dizer que os primeiros sintomas de corrosão só aparecem muito depois do processo se ter iniciado e propagado e, por isso, a sua identificação precoce é muito difícil. Existem várias técnicas para a detecção e medição do processo corrosivo que serão apresentadas de seguida.

4.1 Inspeção visual

A inspeção visual, a olho nú, ou com recurso a máquinas de filmar ou fotografar é a técnica mais utilizada na avaliação do estado de corrosão de obras de arte em betão armado. A experiência do inspector é um factor decisivo para uma correcta avaliação

do estado de degradação da estrutura. Os sinais mais frequentes e indicadores da corrosão no betão são: escorrências acastanhadas sobre a superfície do betão, fissuração, desagregação e eflorescências.

Em alguns casos muito particulares, o peso de betão perdido por desagregação ao longo do tempo pode permitir estabelecer uma velocidade de degradação da estrutura apenas baseada na observação e medição da massa perdida.

Em países como os Estados Unidos, Canadá e Reino Unido são utilizados guias de inspecção visual como por exemplo o SHRP, "*Strategic Highway Reserch Program*," ou então, "*The Concrete Bridge Development Group Technical Guide 2*", que reúnem as linhas orientadoras para uma correcta inspecção visual.

A inspecção visual é uma técnica sempre confirmativa do processo corrosivo mas dificilmente consegue antecipar outros problemas corrosivos que estejam em formação.

4.2 Radiografia.

A radiografia é uma técnica essencialmente utilizada para detectar vazios ou chocos no betão ou nas bainhas dos cabos de pré-esforço.

Do ponto de vista físico, a técnica utiliza a emissão de radiação X ou Gama através da zona a ser estudada e recolhe a radiação remanescente do outro lado da zona a ser avaliada. Tal disposição obriga a ter acesso aos dois lados do local a estudar, o que nem sempre é possível ou fácil em obra. As diferentes absorções da radiação ao longo do trajecto pelos diferentes materiais (diferentes densidades), que compõem o betão, permitem construir uma imagem e caracterizar os materiais atravessados.

A sua aplicabilidade na detecção de corrosão das armaduras não é muito utilizada, já que as imagens são pouco nítidas e nem sempre é possível detectar perdas de secção no varão mesmo utilizando imagens com ângulos diferentes. Os aparelhos mais recentes de raios X, como por exemplo o *Betraton PXB 7,5 MeV*, asseguram melhores resoluções mas, mesmo assim, só detectam variações de secção da armadura superiores a 15%, que são ainda insuficientes do ponto de vista da detecção da corrosão nos estados iniciais.

O tempo de exposição do betão à radiação, necessário para a obtenção de uma imagem, pode também criar dificuldades, já que é proporcional à espessura que os raios X ou Gama têm de atravessar. Exposições de 20 a 30 minutos são muitas vezes necessárias para a obtenção de imagens. A esta desvantagem juntam-se também os problemas de segurança no trabalho associados ao manuseamento de fontes radioactivas.

A norma utilizada para a execução desta técnica é a BS 1881: Part 205 [20].

4.3 Tomografia computadorizada

A utilização da tomografia computadorizada na avaliação da durabilidade do betão armado é uma técnica recente e faz uso da emissão de radiação X ou Gama em planos diferentes para construir uma imagem tridimensional [27, 28].

No fundo, a zona a ser avaliada é sucessivamente radiografada em planos ou ângulos diferentes, fornecendo várias imagens que tratadas geram uma vista tridimensional.

O princípio físico de funcionamento é o mesmo da radiografia, mas a resolução é da ordem do milímetro. O acesso a ambos os lados do local a ser avaliado é condição necessária para se poder aplicar a técnica.

A tomografia é uma ferramenta mais utilizada na detecção do trajecto dos cabos de pré-esforço dentro do betão do que propriamente na identificação de fenómenos de corrosão que normalmente necessitam de maior resolução.

4.4 Radar

Do ponto de vista físico, esta técnica utiliza impulsos de ondas electromagnéticas de alta frequência ($f > 1 \text{ GHz}$) e analisa a resposta dada pela reflexão destas ondas nas interfaces dos materiais com diferentes constantes dieléctricas, como é o caso do betão, do aço, ou dos vazios [29].

As ondas reflectidas e refractadas são posteriormente tratadas em função do tempo e da frequência, criando uma imagem que ajuda na detecção de cabos, armaduras, e da sua posição relativamente à superfície do betão.

A utilização desta técnica não permite a detecção de corrosão nas armaduras nem de fissuras nos cabos de pré-esforço. É no entanto, utilizada para a detecção de fissuras ou de pequenas desagregações no interior do betão armado em pontes rodoviárias que podem potenciar fenómenos de corrosão nas armaduras. A capacidade de detecção pode chegar a algumas décimas de milímetro [30].

A norma usada para a aplicação desta técnica é ASTM D4788-03 (2003) [31].

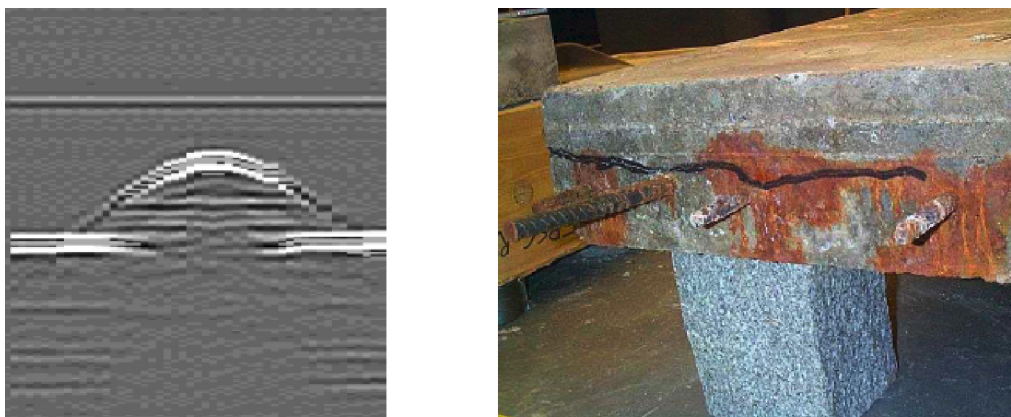


Figura 4.1- Imagem obtida por radar do fenómeno corrosivo da estrutura à direita.

4.5 Ruído ou emissão acústica

A técnica relaciona a emissão de ondas sonoras com o aparecimento do processo corrosivo na armadura do betão. A energia sonora é emitida quando a expansão dos produtos de corrosão formados à superfície do aço provocam a fissuração interna do betão. À medida que a expansão dos produtos de corrosão aumenta, por terem menor densidade que o metal, o betão vai fissurando. A cada acontecimento deste tipo corresponde emissão de energia acústica com maior ou menor amplitude em função das características mecânicas do material [32].

A monitorização da emissão acústica necessita de equipamento complexo como transdutores (sensores que transformam a energia sonora em eléctrica), amplificadores, e um software pesado para se poder tratar os sinais recebidos.

Para a análise do ruído são medidos vários factores característicos das ondas sonoras como o número de picos e a sua duração (*average frequency*) e a relação entre a amplitude e o tempo de subida entre o início e o fim de cada pico (*rise time*) [33].

A utilização desta técnica permite determinar com exactidão o início do processo corrosivo na armadura e, posteriormente, a fissuração do betão adjacente. Vários estudos indicam uma boa concordância entre o aumento da emissão de energia acústica e o início do processo corrosivo [34, 35], figura 4.2. A técnica não permite, no entanto, a determinação da velocidade do processo corrosivo.

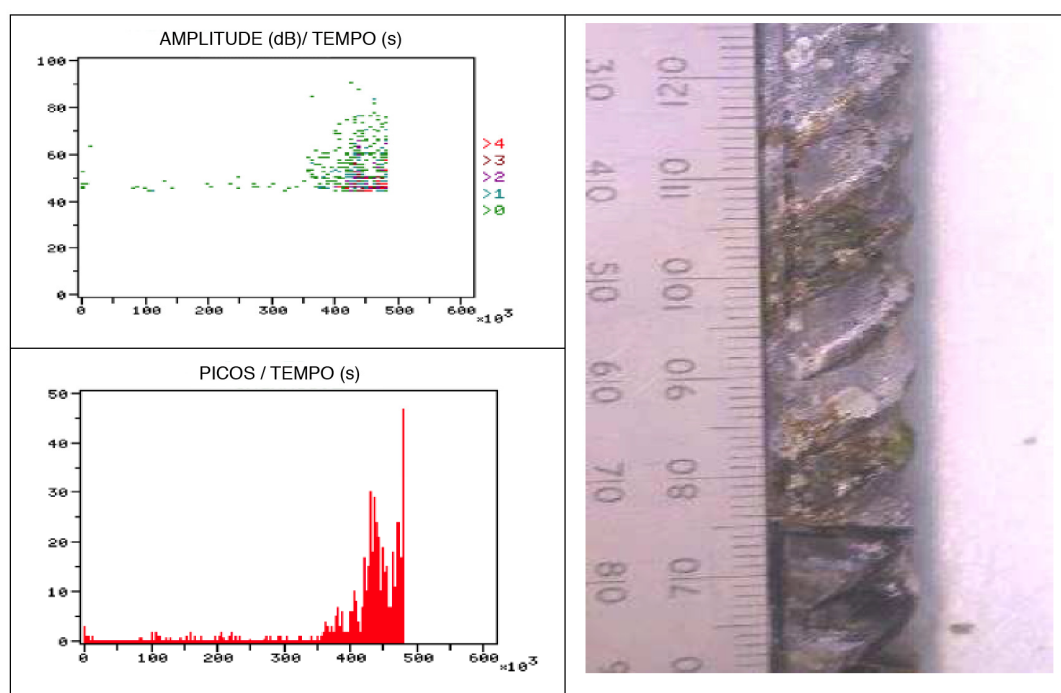


Figura 4.2- Relação entre a emissão de energia acústica e o início do processo corrosivo.

4.6 TDR (*Time domain reflectometry*)

A aplicação da TDR à inspecção do betão armado foi baseada no desenvolvimento feito pela Hewlett-Packard há cerca de três décadas atrás, de uma técnica que

permitia a detecção de defeitos ao longo das linhas de comunicação de sinais eléctricos.

As linhas de comunicação de sinais são, de uma forma simples constituídas por dois condutores, separados por um material dieléctrico. Este sistema físico pode ser reproduzido no betão se um fio condutor, denominado por sensor, for colocado paralelamente a um varão de armadura ou a um conjunto de cabos de pré-esforço. Apesar das diferentes condições de fronteira e dimensões das armaduras ou cabos relativamente às linhas de transmissão de sinais, a aplicação da técnica de TDR é a mesma [36].

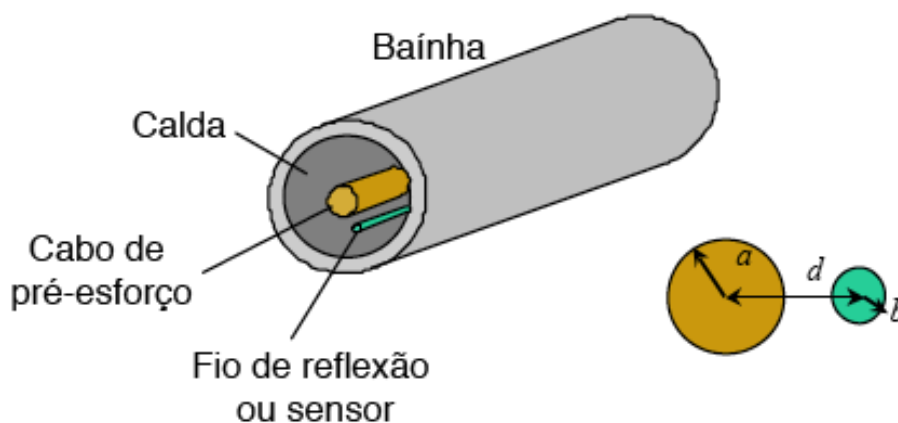


Figura 4.3- Semelhança entre a estrutura do cabo de transmissão e uma bainha de pré-esforço.

A técnica de TDR consiste na injeção de um impulso muito curto de corrente num condutor \underline{a} . Se esse condutor \underline{a} , tiver uma impedância uniforme, praticamente todo o impulso é transmitido até ao fim do condutor e não se geram reflexões. No caso de haver variações de impedância no condutor \underline{a} formam-se ecos electromagnéticos que são captados pelo outro condutor \underline{b} , paralelo ao primeiro. Aos aumentos de impedância correspondem ecos construtivos relativamente ao sinal original, enquanto que decréscimos de impedância correspondem a ecos electromagnéticos destrutivos que atenuam o sinal original. O impulso reflectido é registado ao longo do tempo, permitindo a detecção de zonas do condutor onde há variação de impedância.

O aparecimento de zonas de corrosão sobre os varões ou cabos de pré-esforço vai alterar a impedância dos metais nessas zonas, o que provocará, por sua vez, um eco electromagnético que será captado pelo fio sensor [37]. A detecção destas alterações de impedância por TDR permite assim detectar zonas de corrosão nos varões ou cabos de pré-esforço, figura 4.4.

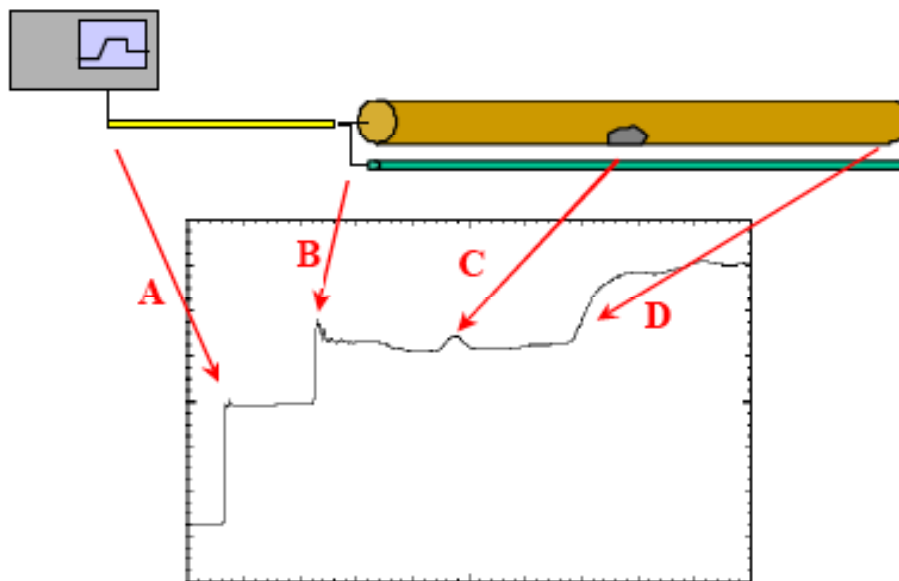


Figura 4.4- Esquema de detecção de corrosão por TDR.

A técnica de TDR não permite a determinação da velocidade do processo corrosivo e necessita, aquando da montagem da estrutura, da colocação do fio sensor para poder funcionar. As mais valias da técnica estão relacionadas com a possibilidade de detectar e medir com precisão a extensão da área afectada pelo fenómeno corrosivo.

4.7 Resistência à polarização linear (LPR)

A resistência à polarização linear é, possivelmente, o método mais empregue para a medição da velocidade de corrosão instantânea, permitindo estimar a perda de massa de aço da armadura por unidade de tempo.

Do ponto de vista teórico basta medir a corrente gerada pela reacção anódica:



e consumida pela reacção catódica mais frequente:



e converter essa intensidade de corrente em massa de ferro dissolvida através da lei de Faraday:

$$m = M.I.t/n.F \quad (42)$$

onde m , é a massa de ferro perdida, M a massa molar do ferro (56 g), I a intensidade de corrente (medida em Amperes), t o tempo em segundos, n a carga eléctrica transferida (n° de electrões), e F a constante de Faraday (96500 C).

A técnica consiste em determinar, relativamente a uma referência, o potencial eléctrico de corrosão da armadura (E_{corr}), num determinado instante, e a partir desse valor, polarizar o aço, através de um eléctrodo auxiliar, anódica e catodicamente com uma velocidade de polarização muito baixa.

Para intervalos de polarização entre ± 10 mV e ± 20 mV em torno de E_{corr} , existe uma dependência linear entre o potencial e a intensidade da corrente, figura 4.5. A resistência à polarização (R_p), é dada pelo declive da recta de potencial versus corrente que passa por E_{corr} . A expressão matemática para a determinação da R_p é a seguinte:

$$R_p = \Delta E/I = (\text{variação do potencial} / \text{intensidade da corrente aplicada})$$

A densidade de corrente ou velocidade de corrosão instantânea designada por i_{corr} , é medida em $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, e dada pela fórmula de Stern-Geary:

$$i_{\text{corr}} = B/A.R_p \quad (43)$$

com

$$B = \beta_a \beta_c / \beta_a + \beta_c \quad (44)$$

onde β_a e β_c são as constantes de Tafel, dadas pelo declive da curva catódica e anódica na zona de polarização linear e A é a superfície de varão atravessada pela corrente em cm^2 . O valor de B , no caso do betão, varia entre 26 mV e 52 mV dependendo do estado de passividade ou de actividade da armadura. Utiliza-se frequentemente o valor de 26 mV para o caso da armadura estar no estado passivo e 52 mV para o estado de actividade [38, 39].

Os valores para a velocidade de polarização mais utilizados variam entre 0,05 mV/s e 0,5 mV/s no caso de uma medição potencio-dinâmica. Para velocidades mais baixas de varrimento obtêm-se, normalmente, valores de velocidade de corrosão instantânea mais concordantes com os determinados por medição de perda efectiva de massa dos varões [40]. Uma explicação possível para este facto está na dificuldade que o betão armado demonstra em reagir às variações de campo eléctrico.

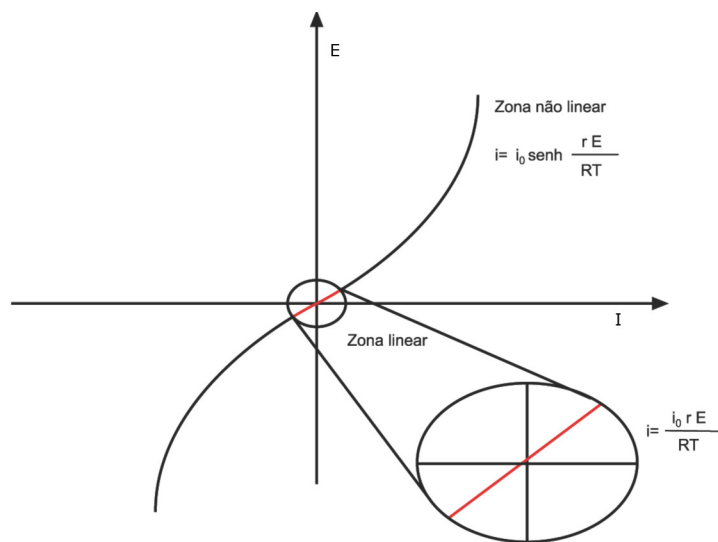


Figura 4.5- Curva de polarização e zona linear da curva.

Os valores obtidos por esta técnica dependem da resistência do electrólito, que neste caso particular do betão é conhecida vulgarmente como "IR drop" ou perda resistiva. O IR drop, resulta da passagem da corrente através do betão que tem uma resistência finita, provocando assim uma queda de tensão.

Os aparelhos actuais usados para a medição de R_p fazem já automaticamente, a chamada compensação óhmica, eliminando um erro de medição que, para betões muito secos ou muito carbonatados, pode ser significativo.

Existem duas formas de medição da polarização: (i) variando o potencial e lendo a resposta em corrente (medição potencio-estática). (ii) fazendo exactamente o inverso, variando a corrente e lendo o potencial (medição galvano-estática).

Como o objectivo desta técnica é a medição de uma densidade de corrente de corrosão ($i_{corr} = I/A$), torna-se necessário saber qual é a área efectiva do metal que é atravessada pela corrente. O conhecimento da área de varão de aço polarizado numa estrutura já construída é de difícil determinação, já que essa zona está electricamente ligada ao restante varão da estrutura.

Assumindo que a área de varão polarizado é igual à área do eléctrodo auxiliar, podem-se obter velocidades de corrosão 100 vezes superiores às reais [41,42].

Esta dificuldade não existe em laboratório, já que se conhecem com precisão as áreas de varão utilizadas nos provetes. Para resolver este problema, as medições de R_p em obra são, hoje em dia, realizadas utilizando anéis de limitação do campo eléctrico (*guard rings*), que limitam a superfície de varão a ser atravessada pela corrente, por imposição de uma equipotencialidade entre a zona de varão a ser avaliada e as suas fronteiras.

A tabela 4.1 apresenta a relação entre os valores de i_{corr} e o estado de corrosão da armadura, em ensaios realizados em laboratório com um dispositivo equipado com limitador da área de polarização da armadura (*guard ring*) [43, 44].

Tabela 4.1: Relação entre i_{corr} e o estado de corrosão

i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	Perda de secção de varão por ano (μm)	Estado de corrosão
< 0,1	< 1,16	passivo
0,1 a 0,5	1,16 a 5,8	Reduzido a moderado
0,5 < a < 1	5,8 a 11,6	Moderado a elevado
> 1	> 11,6	Muito elevado

Outra interpretação é possível utilizando o mesmo dispositivo para medir R_p mas sem guard ring, e que é apresentada na tabela 4.2 [45]:

Tabela 4.2: Relação entre a expectativa de corrosão e i_{corr} medida sem "guard ring"

i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	Previsão de corrosão
< 0,2	Não é esperada corrosão
0,2 a < 1	Corrosão possível dentro de 10 a 15 anos
1 < a < 10	Corrosão expectável dentro de 2 a 10 anos
> 10	Corrosão expectável dentro de 2 anos ou menos

Comparando as duas interpretações anteriores para o estado corrosivo, facilmente se verifica que, para os estados de menor velocidade de corrosão, existe um factor de conversão de 2 entre as duas tabelas. No entanto, para estados mais avançados na velocidade do processo corrosivo essa relação é mais difícil de estabelecer. Outros autores [42], desenvolveram uma expressão que relaciona os resultados obtidos por diferentes dispositivos de medição de R_p , conseguindo resultados com uma sobreposição entre 70% e 90%.

A temperatura e a humidade do betão influenciam as medidas de R_p , pelo que se devem registar os valores destes factores aquando das medições. A interpretação dos resultados obtidos pode, por isso, ser diferente daquela sugerida pelas duas tabelas anteriores. Alguns autores [46, 47], verificaram que quando a temperatura

sobe de 2°C para 25°C, as velocidades de corrosão, são multiplicadas por um factor de 2,5 independentemente do grau de corrosão ser considerado baixo ou elevado.

Por outro lado, a humidade do betão armado que depende da humidade relativa atmosférica, da existência ou não de orvalho, de condensações por variações rápidas de temperatura ou do acesso de água por salpicos ou imersão tem, também, uma influência importante na medição de R_p . Alguns autores [23,47] demonstraram que para betões atacados por cloretos, a velocidade máxima de corrosão é atingida para valores de HR entre 90% e 95%, enquanto que para betões carbonatados os valores de HR variam entre 95% e 100%.

É, também, uma boa prática repetir as medições em intervalos de tempo bem definidos e comparar os valores de i_{corr} , obtidos em zonas de passividade com os das zonas de actividade, para se poderem aferir os resultados.

A técnica de LPR não permite distinguir se a corrosão é por picada ou uniforme. Ensaio feitos em laboratório provam que as velocidades de corrosão medidas em picadas podem ser entre 5 a 10 vezes superiores do que aquelas medidas em situações de corrosão uniforme. Existe, por isso, o risco de se sobrestimar ou subestimar a velocidade de corrosão. A distinção entre estes dois tipos de corrosão deve ser feita complementando estas medidas com os valores dos potenciais e com a medição da percentagem de cloretos, ou até com a observação directa da armadura.

Múltiplos factores como a Hr, a temperatura, a área efectiva de varão avaliada, o tipo de corrosão, o valor de B escolhido, entre outros, podem influenciar os valores medidos por LPR. Alguns autores [47] consideram aceitáveis variações com factores de 2 a 4 para os valores obtidos por LPR .

4.8 Medição do potencial de corrosão da armadura ou OCP

A probabilidade de um metal reagir com o meio que o rodeia é medida pelo seu potencial electroquímico (OCP). No caso particular do betão armado, as armaduras de aço reagem com o electrólito que as rodeia, o betão. É possível por isso delimitar

zonas com potenciais electroquímicos diferentes a que correspondem diferentes comportamentos do aço dentro do betão.

A técnica baseia-se na medição do potencial eléctrico da armadura relativamente a uma referência, utilizando um voltímetro de alta impedância (normalmente $Z > 20 \text{ M}\Omega$).

Inúmeros são os eléctrodos de referência e pseudo referências utilizados nestas medições: Ag/AgCl , Cu/CuSO_4 , Mn/MnO_2 , grafite/betão e aço inoxidável/betão ou, mais recentemente, eléctrodos de dupla junção como Ag/AgCl/KCl e $\text{Mn/MnO}_2/\text{NaOH}$, em solução aquosa ou em gel.

Para executar a medição de potencial é preciso ligar fisicamente a armadura ao pólo positivo do voltímetro (por convenção), o que pressupõe um acesso à armadura. Este acesso pode ser feito através de um furo no betão até ao aço ou, então, usando uma zona onde a armadura já esteja descoberta.

Ao pólo negativo do voltímetro liga-se o eléctrodo de referência que, quando em contacto com o betão (usualmente através de uma esponja húmida para permitir melhor contacto e facilitar a condução iónica), permite a medição da diferença de potencial electroquímico da armadura relativamente à referência. Na realidade o que se mede são as características electroquímicas dos produtos de corrosão, que se formam à superfície do aço quando este reage com o betão e que podem proteger, ou não, os varões de aço da corrosão. No fundo, a montagem é em tudo semelhante a uma simples pilha de Daniels, onde o eléctrodo de referência representa uma semi-pilha, e o aço no betão a outra semi-pilha, separadas por uma membrana semi-porosa, a camada de recobrimento.

À medida que se move o eléctrodo de referência sobre o betão por cima do aço obtêm-se diferentes potenciais a que correspondem os diferentes ambientes a que o aço está exposto dentro do betão.

A norma ASTM C876-80 [48], que descreve o procedimento da medição, baseia-se no princípio de que o potencial electroquímico da armadura se torna mais negativo à medida que a armadura se vai despассивando, ou seja, à medida que o ferro se vai dissolvendo nos poros do betão.

A facilidade de utilização desta técnica é a sua maior vantagem, havendo até dispositivos que utilizam várias referências e uma base móvel, permitindo a avaliação rápida de áreas extensas.

Do ponto de vista corrosivo, a informação extraída deste tipo de avaliação é apenas qualitativa e baseada em conhecimento empírico, indicando a maior ou menor probabilidade de o fenómeno corrosivo estar a ocorrer conforme se ilustra na tabela 4.3.

Tabela 4.3: Risco de corrosão relativamente aos valores de OCP

OCP relativamente ao eléctrodo Cu/CuSO ₄ em (mV)	Risco corrosivo
< -500	Muito alto
-500 a -350	Alto (probabilidade > 90%)
-350 a -200	Médio
> -200	Baixo (probabilidade < 10%)

Para além das limitações quantitativas, a aplicação da técnica segundo a norma ASTM 876 tem várias outras condicionantes como:

- Não deve ser aplicada sobre superfícies de betão pintadas.
- Não deve ser aplicada em betões contaminados com iões cloreto.
- Não deve ser aplicada em betões completamente carbonatados.
- Não pode ser aplicada em betões muito secos.
- Não deve ser aplicada em zonas sujeitas a correntes vagabundas.

As medições dos potenciais de corrosão são também influenciadas por vários factores: a Hr, a concentração iónica, a resistividade, a temperatura, a polarização catódica, a porosidade do betão ou a contaminação por sais da camada de recobrimento [49,50].

Para betões completamente molhados, como são os mergulhados em água, os potenciais são normalmente mais negativos (devido a fenómenos de polarização catódica). No entanto, tal não significa maior actividade do aço, já que o acesso do oxigénio à armadura está obviamente limitado pela maior dificuldade de difusão do

oxigénio na água que preenche os poros do betão e, por isso, a reacção catódica está também limitada.

Em laboratório e em condições muito controladas foi possível estabelecer relações concretas entre os valores do potencial e a velocidade de corrosão [51,52]. No entanto, também é possível [53], para um mesmo intervalo de potenciais, obter velocidades de corrosão absolutamente distintas. Esta contradição explica o risco da prática comum de relacionar a velocidade de corrosão com os potenciais de corrosão. Os potenciais são medições termodinâmicas das reacções de corrosão e não medições de velocidades de corrosão. Além disso, os potenciais electroquímicos medem-se em condições muito bem definidas e de equilíbrio químico, o que não acontece nas reacções de corrosão.

A medição do potencial eléctrico entre uma referência e a armadura representa a diferença de potencial entre zonas anódicas ou catódicas e essa referência. Não traduz, por isso, a ddp entre o ânodo e o cátodo e, por essa razão, a medição de potencial relativamente a uma referência não pode ser relacionada com a velocidade de corrosão do metal.

Quanto à aplicação da técnica no terreno também não há regras definidas relativamente à grelha de medição, ou seja, não se indica qual deverá ser o espaçamento mínimo entre dois pontos de medição consecutivos para se ter uma ideia exacta das zonas activas e passivas.

Por tudo isto, considera-se que as informações fornecidas por esta técnica não são suficientes para se caracterizar completamente o estado de corrosão da estrutura e, por isso, devem ser utilizadas outras técnicas complementares [54 e 55].

4.9 Diferença de potencial entre superfícies

Esta técnica permite a identificação na superfície do betão armado de zonas anódicas e catódicas, medindo o potencial no betão em diferentes pontos da sua superfície.

Do ponto de vista electroquímico, a corrente originada pelas células de corrosão nas armaduras desloca-se entre as zonas catódicas e anódicas. A detecção dessas zonas

pode ser feita através do estudo da variação da diferença do potencial entre os dois eléctrodos ao longo da superfície do betão armado.

O critério mais utilizado, considera como activas as zonas cujo potencial é superior a 100 mV relativamente à zona vizinha [56] e, por isso, com maior probabilidade de sofrerem corrosão.

Para executar esta técnica são necessários dois eléctrodos de referência interligados por um voltímetro de alta impedância ($Z > 20 \text{ M}\Omega$). Uma das referências fica fixa num ponto enquanto que a outra vai percorrendo a superfície do betão e medindo as diferenças de potencial relativamente à primeira. A principal vantagem desta técnica relativamente à anterior, é a de não haver necessidade de se fazer uma ligação eléctrica à armadura.

4.10 Resistividade

A medição da resistividade do betão é uma técnica muito utilizada, quer em laboratório quer em ensaios de campo, para avaliar o estado de contaminação do betão.

De uma forma simples a técnica consiste em medir a maior ou menor facilidade com que uma corrente eléctrica, a.c ou d.c, atravessa o betão. Maior facilidade na passagem da corrente eléctrica através do betão significa, muitas vezes, contaminação por sais mas, também, maior quantidade de água retida na estrutura intersticial do betão.

Uma reduzida resistividade do betão permite, por isso, uma maior facilidade no transporte de cargas eléctricas das zonas catódicas para as anódicas, o que significa, caso a armadura esteja despassivada, maior velocidade do processo corrosivo da armadura.

Existem dois métodos para determinar a resistividade do betão. O primeiro, denominado por método dos dois pinos, pode ser realizado com corrente contínua ou alternada. A técnica consiste em medir a intensidade da corrente que passa entre dois varões metálicos ligeiramente afastados, embutidos ou fortemente pressionados

contra a superfície do betão, entre os quais se gerou uma diferença de potencial previamente definida, figura 4.6. O valor da resistividade é depois obtido calculando o produto da resistência ($R=U/I$), pelo factor de célula, sendo o factor de célula a grandeza física que relaciona a distância entre os dois pinos, a sua geometria e área de contacto efectiva com o betão.

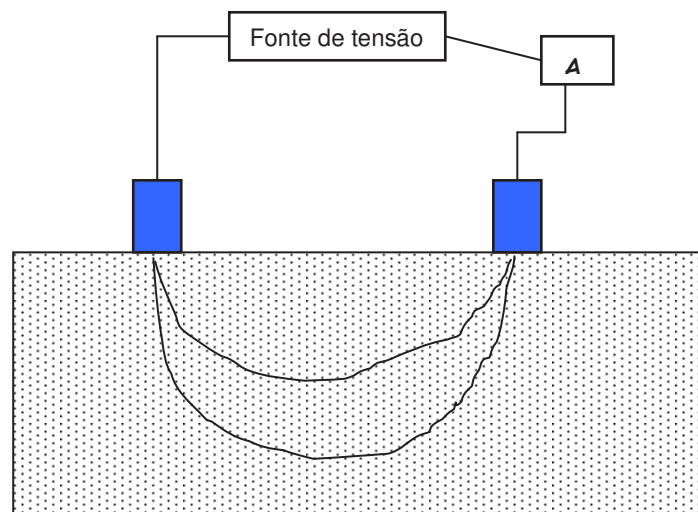


Figura 4.6- Esquema da medição da resistividade pelo método dos dois pinos.

O segundo método, conhecido por método Wenner, é habitualmente mais utilizado na medição da resistividade do betão, porque a sua determinação não depende de factores geométricos nem da área de contacto, como acontecia no caso anterior.

A técnica consiste em fixar ou encastrar fortemente quatro pinos metálicos no betão, normalmente espaçados por 1 a 2 cm, e injectar uma corrente ac nos pinos mais exteriores medindo ao mesmo tempo, a ddp entre os pinos interiores, figura 4.7. Os valores característicos para a frequência da corrente a.c injectada oscilam entre 25 e 150 Hz, enquanto a intensidade é de 250 μA .

O valor da resistividade, é dado pela expressão $\rho = 2\pi aR$ para um material considerado homogéneo e semi-infinito, sendo a , a distância entre os pinos e R a resistência eléctrica.

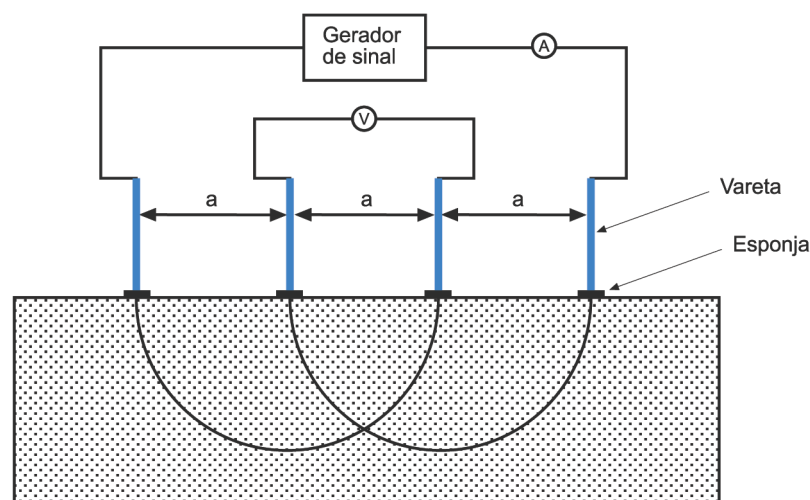


Figura 4.7- Esquema da medição da resistividade pelo método de Wenner.

Alternativamente a estes dois métodos a resistividade pode também ser medida fazendo-se passar uma corrente eléctrica entre a armadura e um único eléctrodo exterior, avaliando-se ainda a resistividade da camada de recobrimento.

A medição da resistividade eléctrica do betão pode fornecer informações sobre a maior ou menor facilidade do betão permitir a corrosão da armadura, já que, como atrás se disse, baixas resistividades facilitam o transporte de cargas eléctricas do cátodo para o ânodo e, por isso, podem acelerar o processo corrosivo [57].

Esta relação entre a velocidade de corrosão e o valor da resistividade, de proporcionalidade inversa [57,58,59], depende sempre do estado de passividade da armadura. Tal, significa que, apesar de se poder ter uma resistividade baixa no betão, se a armadura estiver passiva, a velocidade do fenómeno corrosivo será também baixa.

Apesar desta relação simples (proporcionalidade inversa), entre a velocidade de corrosão para uma armadura despassivada e a resistividade, não existe um claro acordo entre os limites dos intervalos que definem a relação entre a facilidade do processo corrosivo e a resistividade [60,61].

A tabela 4.4 apresenta a relação mais aceite entre intervalos de resistividade e o risco ou velocidade de corrosão para armaduras despassivadas [62, 63].

Tabela 4.4: Relação entre o risco de corrosão e a resistividade do betão (armadura despassivada)

Resistividade ($K\Omega.cm$)	Risco de corrosão
> 20	desprezável
20 a 10	reduzido
10 a 5	elevado
< 5	muito elevado

Outros investigadores [44] relacionaram os valores da resistividade do betão com a velocidade de corrosão instantânea obtida por polarização linear, tal como consta na tabela 4.5.

Tabela 4.5: Relação entre velocidade de corrosão e a resistividade do betão

Resistividade ($K\Omega.cm$)	Velocidade de corrosão
> 100	desprezável
100 a 50	reduzida
50 a 10	média a elevada, caso haja despassivação do aço
< 10	a velocidade de corrosão não depende da resistividade

Apesar da dificuldade em definir os intervalos de resistividade, a medição desta grandeza pode ser utilizada para avaliar a velocidade de difusão dos iões cloreto e, consequentemente, a agressividade do próprio betão relativamente à armadura. Como se sabe, a presença de iões cloreto junto à armadura acelera o processo de corrosão uma vez que estes iões conseguem despassivar a armadura. A presença de maior quantidade de água nos poros aumentará seguramente a velocidade de difusão dos iões cloreto, e por isso, o seu acesso à armadura é mais rápido.

Por outro lado, a presença dos iões cloreto no betão não tem uma influência directa na resistividade, como logicamente se poderia supor. O efeito dos iões cloreto na diminuição da resistividade do betão está relacionado com as propriedades higroscópicas destes iões que aumentam, por isso, a possibilidade de retenção de água

no interior dos poros [64].

De entre os vários factores que influenciam a resistividade do betão, podem-se destacar os seguintes [65,66,67]:

- o tamanho e complexidade do sistema de poros no betão;
- a percentagem de humidade relativa dentro do betão;
- a quantidade de cimento e relação água/cimento;
- o processo e tempo de cura;
- a presença ou não de fissuras, vazios ou outros defeitos no betão;
- a compactação do betão;
- a adição de cinzas ou de outras substâncias como aceleradores de presa ou até inibidores de corrosão.

A própria medição da resistividade pode também ser afectada por vários factores [62]:

- geometria e tamanho da estrutura;
- heterogeneidade do betão;
- mau contacto entre os pinos e o betão;
- presença de substâncias que possam alterar as características físicas da superfície do betão;
- posição das armaduras;
- proximidade dos pinos a esquinas ou arestas;
- tamanho dos inertes.

A norma utilizada para avaliar a resistividade do betão é a BS 1881 [20], que fornece também detalhes sobre a melhor forma de medição, realçando os erros mais comuns cometidos neste tipo de avaliação.

Importa referir, ainda, apesar de não ser muito utilizado, que a resistência à compressão do betão está relacionada com a relação água/cimento (a/c). Quanto maior for a relação a/c menor será a resistência à compressão. Por sua vez a resistividade do betão diminui quase linearmente com o aumento da relação A/C [67], e por isso, as medidas de resistividade podem ser um forte indicador da classe de resistência à compressão do betão e da sua qualidade.

4.11 Impulso Galvanoestático

O desenvolvimento da electrónica nesta última década permitiu o aparecimento de aparelhos portáteis que utilizam esta técnica para a medição da velocidade de corrosão instantânea da armadura.

A técnica consiste em injectar na armadura do betão um impulso de corrente anódica (I_{ap}) durante 3 a 10 segundos, e medir a variação do potencial da armadura durante esse período.

A injeção da corrente na armadura é feita através de um eléctrodo auxiliar exterior colocado à superfície do betão, e o registo da variação do potencial da armadura com o tempo $E(t)$ é feito relativamente a uma referência, colocada também sobre o betão, figura 4.8.

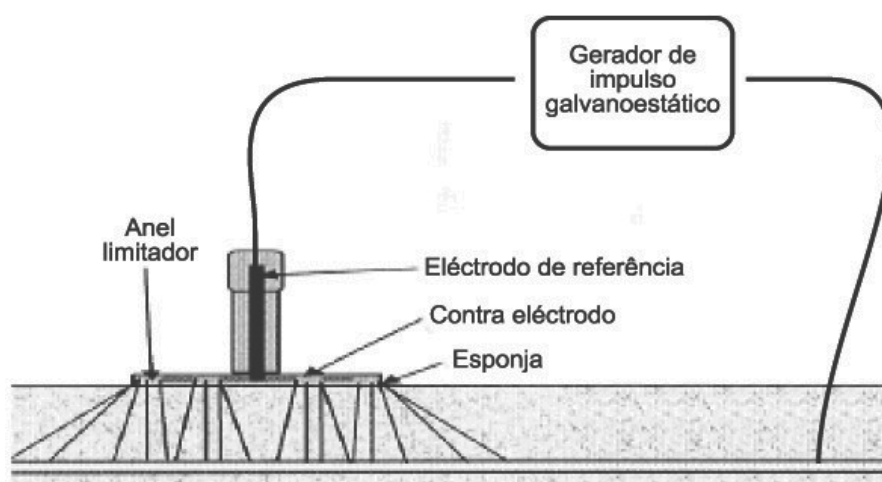


Figura 4.8- Esquema de medição de i_{cor} pela técnica de impulso galvanoestático.

A técnica utiliza os mesmos princípios da LPR, com a diferença de que a resposta ao estímulo da corrente é avaliada num estado não estacionário.

Os valores da intensidade de corrente injectada para polarizar a armadura variam tipicamente entre 10 e 200 μA . A interpretação dos resultados é feita considerando que o sistema aço/betão tem um comportamento equivalente ao do circuito de Randles (ver figura 4.11). A figura 4.9, mostra uma curva típica da resposta em tensão ao estímulo da corrente.

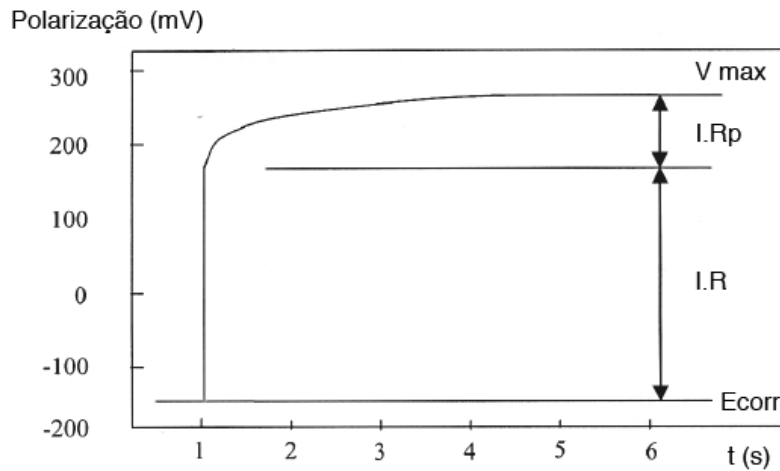


Figura 4.9- Curva de polarização típica por impulso galvanoestático.

De uma forma simples, relacionam-se maiores velocidades de corrosão instantânea da armadura com menores declives da curva (E/t) , [68]. O declive da curva potencial versus tempo (E/t) resultante do impulso está relacionado com a velocidade de corrosão instantânea assumindo que o sistema aço/betão pode ser representado pelo circuito de Randles, através da expressão;

$$E(t) = I_{ap} \cdot R_{\Omega} + I_{ap} \cdot R_p (1 - e^{(-t/R_p \cdot C_{dl})}), \quad (45)$$

Onde, R_p representa a resistência à polarização linear, C_{dl} a capacidade da dupla camada e R_{Ω} a resistência ôhmica do betão. A solução da função (45) pode ser obtida linearizando a expressão [69 e 70] :

$$\ln E(t) = \ln(I_{ap} \cdot R_p) + t/R_p \cdot C_{dl} \quad (46)$$

Extrapolando a função $E = f(t)$ para $t = 0$, determina-se, no cruzamento da recta com o eixo das ordenadas, o valor de $\ln(I_{ap} \cdot R_p)$, com um declive dado por $1/R_p \cdot C_{dl}$, que permite calcular os valores da resistência de polarização e da capacidade da dupla camada [71].

Os valores medidos por esta técnica são sensíveis à temperatura e humidade relativa do betão e à própria densidade de armaduras no local da medição. A presença de um elevado número de armaduras pode alterar a direcção do campo eléctrico gerado, alterando assim a medição. Por outro lado, esta técnica permite uma avaliação muito rápida da estrutura, o que é sempre uma mais valia.

4.12 Impedância (Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) and Harmonic Analysis)

A técnica de impedância parte do pressuposto que um determinado circuito eléctrico mais ou menos elaborado pode representar o comportamento do aço macio dentro do betão.

Na prática, aplicam-se à armadura séries de pequenos sinais alternados sinusoidais de potencial entre 5 a 10 mV, e avalia-se a resposta do sistema em corrente para um intervalo de frequências normalmente entre 0,1 Hz a 20000 Hz [72].

Da razão entre a tensão e a intensidade obtém-se então a impedância, que no caso de corrente alternada tem uma componente real (Z') e outra imaginária (Z''). A componente real da impedância representa a parte resistiva do sistema, enquanto que a imaginária a parte capacitiva. Quando se representa a direcção e a grandeza do vector impedância para cada frequência obtém-se o chamado diagrama de Nyquist. Uma imagem característica de um diagrama de Nyquist é dada pela figura 4.10. Outra representação possível destas grandezas muito utilizada, é dada pelo diagrama de Bode onde se relaciona o $\text{Log } |Z|$ com o deslocamento de fase como função da frequência.

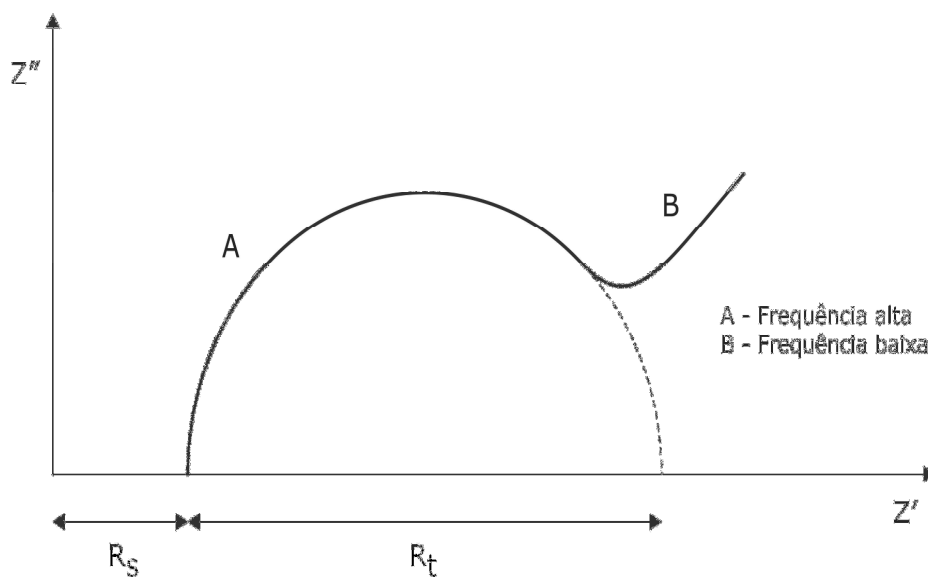


Figura 4.10- Diagrama de Nyquist.

O circuito equivalente mais utilizado para representar uma célula electrolítica simples é o circuito de Randles, figura 4.11. O circuito é constituído por uma resistência pura (R_s) que representa a resistência eléctrica do electrolito, em série com uma associação em paralelo formada por um condensador (C_{dl}) e duas "resistências" (designadas por R_t , resistência de transferência de carga e W , impedância de Warburg), figura 4.11. O condensador (C_{dl}), simula o comportamento da dupla camada electroquímica que se cria na interface solução/metal, e que depende da concentração iónica presente, da constante dieléctrica e da espessura dessa camada.

Se a componente W do circuito equivalente pudesse ser desprezada, a interpretação dos sinais deste circuito seria muito simples, já que para frequências muito altas o condensador permitiria facilmente a passagem da corrente anulando praticamente a componente resistiva R_t do circuito, o que significa no diagrama de Nyquist ficar apenas com o efeito ou valor de R_s .

Por outro lado, quando a frequência decresce o condensador torna-se menos condutor, obtendo-se como resposta deste circuito, um semi-circulo conhecido como arco capacitivo. Quando a frequência se aproxima de zero o condensador deixa de conduzir e a impedância do circuito é dada pela soma de $R_s + R_t$.

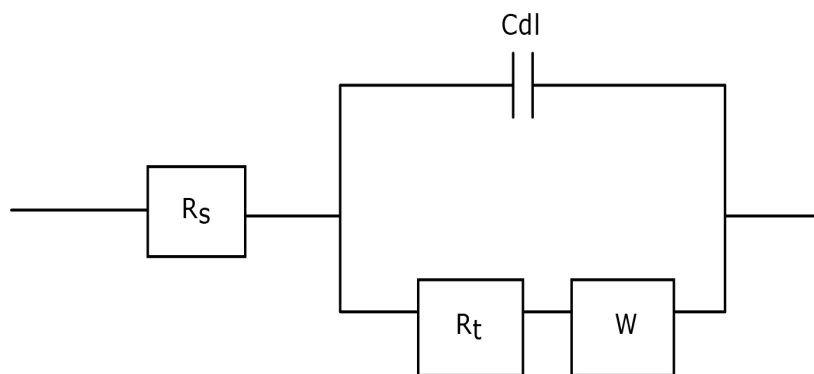


Figura 4.11- Circuito de Randles.

Na realidade os mecanismos de corrosão raramente são apenas controlados por activação e por isso a impedância de Warburg representa neste circuito a impedância resultante dos fenómenos de difusão do processo corrosivo. O valor de W é dado pela expressão (47), onde σ é o coeficiente de Warburg:

$$W = \sigma/\omega^{1/2} - j \sigma/\omega^{1/2}, \quad (47)$$

No diagrama de Nyquist W é representado por uma linha recta a 45° relativamente a ambos os eixos na zona de baixas frequências, uma vez que o termo $1/\omega^{1/2}$ se torna praticamente desprezável nos valores mais elevados da frequência.

No caso particular do sistema aço/betão o circuito equivalente mais usado é aquele que está representado na figura 4.12. A primeira rede RC pretende simular o filme ou camada que se forma à superfície do aço quando este está em contacto com o betão, enquanto que a segunda rede descreve o comportamento da dupla camada. Na mesma figura representa-se também a resposta deste circuito no diagrama de Nyquist.

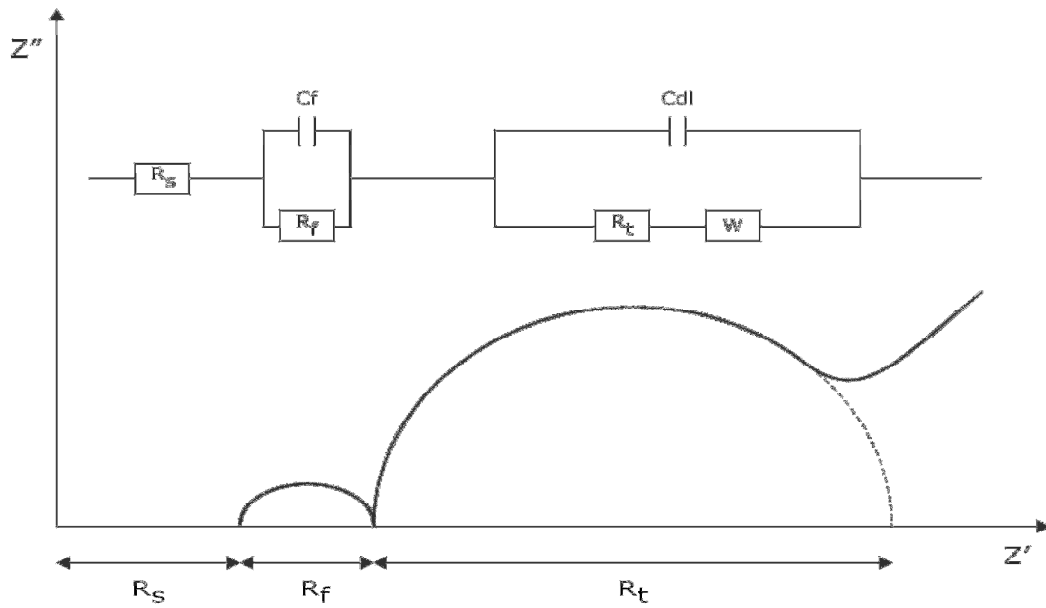


Figura 4.12 - Circuito equivalente para o sistema aço betão e representação no diagrama de Nyquist.

No diagrama de Nyquist obtido, a extrapolação do diâmetro do semicírculo da direita até o eixo dos Z' permite obter o valor da transferência à resistência de carga que é equivalente à resistência de polarização utilizada na equação de Stern-Geary,[73].

Utilizando o diagrama de Bode que representa o $\log|Z|$ em ohms, e o ângulo de fase φ em graus, ambos em função do logaritmo da frequência angular em rad/s, podemos obter os valores de R_p e C_{dl} , de acordo com as equações (48 e 49), [74].

$$R_p = 2 \cdot |Z| \cdot \tan \varphi_{\max} \quad (48)$$

$$w_{\max} = 1/C_{dl} \cdot R_p (1 + R_p / C_{dl})^{1/2} \quad (49)$$

Uma das principais mais valias desta técnica é a de fornecer informações complementares sobre o processo corrosivo em si, como as características dieléctricas do betão e da camada de óxido que se forma sobre o varão de aço [75], para além da medição da velocidade de corrosão instantânea (R_p) e do tipo de mecanismo do fenómeno (activação, concentração, difusão). Por estas razões, muitos

investigadores utilizam esta técnica para caracterizar o comportamento corrosivo do betão armado [76, 77, 78, 79].

4.13 Ultra-sons

A técnica baseia-se na medição da velocidade de propagação no betão de uma onda sonora num intervalo de frequências entre 20 e 300 KHz. A colocação do emissor e do receptor à superfície do betão obriga normalmente à utilização de um gel para promover um melhor contacto entre as sondas e o betão.

Esta técnica permite recolher informações sobre as propriedades mecânicas do betão, como o módulo de elasticidade ou a resistência à compressão, e identificar vazios e fissuras na estrutura. Não permite contudo, recolher informações directas sobre o estado corrosivo da armadura [80,81]. No entanto, a evolução do estado corrosivo das armaduras depende muito da qualidade do betão. Na tabela 4.6 apresenta-se uma interpretação possível da qualidade do betão em função da velocidade de propagação da onda sonora no betão [82].

Tabela 4.6: Relação entre a velocidade de propagação e a qualidade do betão

Velocidade longitudinal da onda em (Km/s)	Qualidade do betão
$v < 2$	Muito fraca
$2 < v < 3$	Fraca
$3 < v < 3,5$	Média
$3,5 < v < 4$	Boa
$4 < v < 4,5$	Muito boa
$v > 4,5$	Excelente

A norma utilizada na aplicação desta técnica é a BS EN12504-4:2000 [83].

4.14 Intensidade de corrente de macrocélula (Zero Resistance Ammetry)

A intensidade de corrente que circula entre duas armaduras próximas dentro do betão pode ser medida e utilizada como um indicador do nível de corrosão dessas próprias armaduras. Esta técnica foi utilizada pontualmente como uma forma de monitorização da corrosão no betão. A norma ASTM G109 (2005, a) [84] explica em pormenor a utilização desta técnica como ferramenta para a medição da velocidade de corrosão.

Alguns autores [85] afirmam, no entanto, que quando ambos os metais da célula de corrosão estão fortemente oxidados, a intensidade da corrente que circula na célula não é representativa do estado de corrosão em que se encontram as armaduras.

A justificação para este argumento parte do princípio que uma célula de corrosão pressupõe a existência de um ânodo e de um cátodo cuja diferença de potencial origine a "corrente de corrosão". No caso de ambas as armaduras estarem claramente oxidadas de uma forma uniforme, ambas se comportarão como ânodos e, por isso, não haverá formação de célula de corrosão entre essas duas armaduras.

De forma a assegurar sempre a presença de um ânodo e de um cátodo é introduzido junto à armadura um metal mais nobre como o aço inoxidável 316L ou até titânio. Constrói-se, desta forma, uma macro-célula que permite medir a intensidade da corrente entre esses dois metais mas também pode originar fenómenos de corrosão galvânica.

Por outro lado, o registo desta corrente não é fácil, já que é da ordem das décimas de micro Ampere e vai decaindo ao longo da medição demonstrando um comportamento capacitivo.

Os mesmos autores [85] defendem, também, que este tipo de técnica apenas pode indicar o início da perda de passivação do metal, onde a corrente medida não corresponde nem pode ser convertida numa velocidade de corrosão credível. Para tal ser possível, seria necessário que o fenómeno corrosivo envolvesse as zonas catódicas e anódicas perfeitamente definidas e vizinhas, o que normalmente não corresponde ao modelo mais frequente de corrosão das armaduras no betão armado, como acontece no caso da carbonatação ou do ataque por cloretos.

4.15 Ruído electroquímico

O ruído electroquímico é uma técnica recente para avaliar o estado de corrosão de estruturas de betão armado. O princípio baseia-se no facto de que existem flutuações no potencial de corrosão ou na densidade de corrente ao longo do tempo que podem ser relacionadas com o início e desenvolvimento do estado corrosivo [86]. Estes impulsos, principalmente no caso de corrosão localizada, são gerados espontaneamente durante o processo corrosivo e podem permitir identificar o tipo de corrosão e a velocidade do processo corrosivo [87].

Do ponto de vista técnico, a monitorização tem que ser feita em contínuo, com um equipamento de elevada sensibilidade, medindo aleatoriamente as flutuações do potencial ou da intensidade de corrente entre dois varões ao longo do tempo.

Apesar de promissora, esta técnica é ainda pouco utilizada [88, 89, 90, 91, 92], apesar dos seus resultados poderem ser relacionados com outras técnicas como por exemplo, a de resistência à polarização linear e impedância electroquímica.

5. Estado da arte dos sistemas de monitorização da corrosão no betão armado

A avaliação da corrosão das armaduras de betão armado ou no sentido mais amplo da corrosão do betão é um assunto importante na perspectiva do controlo da durabilidade da estrutura e da sua manutenção e segurança.

Sumariamente, existem dois tipos de abordagem para esta avaliação: a destrutiva e a não destrutiva, sendo esta última aqui estudada.

Inúmeras são as técnicas magnéticas, electromagnéticas e electroquímicas, desenvolvidas até hoje para a avaliação do estado de corrosão das armaduras e do próprio betão, cujas designações mais comuns são: *Radiography, Computed Tomography, Surface Penetrating Radar, Magnetic Field Disturbance, Noise, Resistance to Linear polarization (LPR), Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), Localised Electrochemical Impedance Spectroscopy (LEIS), Galvanostatic Pulse Method (GPM), Bar Electrical Resistance (BER), Surface Potential Survey, Concrete resistivity*, entre outras.

De todo este grupo de metodologias ou técnicas as mais utilizadas e de mais fácil interpretação para a avaliação do estado de corrosão do betão são as de carácter electroquímico e eléctrico como: LPR (resistência à polarização linear), EIS (impedância electroquímica), GPM (impulso galvanoestático), Surface Potential Survey (medição dos potenciais de corrosão), GC (corrente galvânica de macro-célula) e resistividade do betão.

Paralelamente a este tipo de técnicas mais específicas para a corrosão, outros factores como a temperatura, e a humidade relativa do betão são também importantes para a caracterização do processo corrosivo e não devem ser descurados.

Do ponto de vista do director ou dono de obra as consequências quantitativas são muito mais importantes do que as qualitativas, ou seja, é preciso indicar com precisão o local da agressão corrosiva e qual é a velocidade do processo de degradação das armaduras. Numa linguagem inequívoca o que se quer saber é qual é perda de massa ou

de secção de um varão ao fim de um ou dez anos, por exemplo, ou até, o que é mais difícil, a previsão da massa de betão perdida nesse mesmo intervalo de tempo pela estrutura.

A monitorização em contínuo parece ser, neste momento, a ferramenta que mais informação pode dar sobre o estado presente e futuro da estrutura. - Mas monitorizar que factores ou grandezas?

Da pesquisa bibliográfica feita, tudo parece indicar que não existe uma única técnica que, utilizada isoladamente, seja capaz de avaliar com precisão o estado de corrosão do betão nem tão pouco prever, com alguma certeza, o futuro comportamento da estrutura do ponto de vista corrosivo. Assim, a combinação de várias técnicas de avaliação, aplicadas de um modo contínuo ou cíclico é possivelmente a melhor estratégia para se poder desenhar um perfil do desenvolvimento da corrosão da estrutura [93].

Há necessidade, por isso, de desenvolver um sistema que permita ao mesmo tempo, utilizar várias das técnicas usadas em laboratório para medir a velocidade de corrosão instantânea usando por exemplo, LPR, EIS e BER, e, paralelamente, avaliar outros factores como a temperatura, a HR, a resistividade do betão, os potenciais de corrosão ou até o pH [94,95].

Existem actualmente cerca de 57 companhias a nível mundial que produzem, comercializam ou desenvolvem sistemas de avaliação do estado de corrosão do betão armado ou pré-esforçado.

Relativamente ao desenvolvimento de sondas ou sistemas integrados de monitorização da corrosão dentro do próprio betão, o número é já significativamente menor, e apenas existe um com aquisição automática de sinal. As referências mais directas a estes tipos de sistemas de monitorização são encontrados em países como os Estados Unidos, Dinamarca, Alemanha e o Reino Unido.

Institutos de desenvolvimento tecnológico ou entidades privadas como **Rohrback Cosasco Systems** (Corroater, Corrosometer); **VTI Virginia Technologies Inc**, (EC 1); **Capcis**, (RCC-NT); **Force Institute**, (Corrowatch I e II); **Sensortech**, (Schissel

probe), figuras 5.1 a 5.3, são exemplos de entidades que têm vindo a desenvolver sistemas de monitorização da corrosão incorporados no betão.



Figura 5.1- Sensor de corrosão Corroater 800/800T.



Figura 5.2- Corrowatch I à esquerda e Schiessel probe à direita.



Figura 5.3- Sistema de monitorização ECI-1.

As principais características destes sensores de monitorização são resumidas na tabela seguinte onde se realçam as grandezas avaliadas por estes sistemas.

Tabela 5.1 - Grandezas medidas pelos sistemas de monitorização

Sistema de Monitorização	Velocidade de corrosão	Potencial	Resistividade	Temperatura	Macro Célula	Outros
Corroater	LPR	sim	não	não	não	não
Corrowatch	não	não	não	não	não	Potenciais dif. níveis
Schiessel Probe	não	Possível	sim	não	sim	não
ECI-1	LPR	sim	sim	sim	não	Aquisição de sinal e avaliação de cloretos

Existem vantagens e desvantagens em todos estes sistemas desde o preço, facilidade e possibilidade de instalação, número de grandezas medidas, durabilidade etc.

Na tabela 5.1 podemos concluir que o sistema proposto pela **Virginia Technologies Inc**, denominado por *ECI- 1*, figura 5.3, é o mais completo, já que permite, ao mesmo tempo, a utilização da técnica de LPR, a medição da temperatura, da resistividade, do potencial electroquímico ao nível da armadura e do teor de cloretos, ainda que este último de uma forma qualitativa. O sistema permite ainda a aquisição destas grandezas de uma forma automática.

Muito mais recentemente, em 2008, foi desenvolvido experimentalmente um outro sensor [96] que permite medir dentro do betão variáveis como o potencial de corrosão, velocidade de corrosão instantânea, resistividade do betão, temperatura, quantidade de iões cloretos e concentração de oxigénio disponível. Toda esta informação é gerida por um software devidamente desenvolvido para esta aplicação e denominado por Hormicorr-SBF 01, mas sem aquisição e envio automático de sinal.

5.1 Sistema Monicorr

É neste enquadramento que em 1997/98 surgiu o Monicorr [97], sistema de monitorização que permite a utilização das várias técnicas de medição da velocidade de corrosão instantânea a diferentes níveis de profundidade da camada de recobrimento. O sistema permite também a avaliação de outros factores como a temperatura, potenciais de corrosão, HR e resistividade. A aquisição e envio de toda esta informação é automática e em tempo real, e gerida por um software desenvolvido especialmente para esta aplicação.

O sistema Monicorr é globalmente constituído por três módulos. O primeiro módulo do sistema é constituído pelo bloco de sondas a ser embebido no betão, e que permite a aplicação das várias técnicas electroquímicas para a avaliação do estado de corrosão da estrutura.

O segundo módulo do sistema, é a placa de aquisição de sinal que está ligada ao bloco de sensores, permitindo desta forma realizar automaticamente as medições, e guardá-las numa base de dados. Finalmente, o terceiro módulo é aquele que permite enviar, via GSM ou outra, as leituras efectuadas para um qualquer IP fixo.

As características gerais de sistema de monitorização *Monicorr* são as seguintes:

- medição da resistividade do betão na camada de recobrimento, utilizando o método dos dois pinos, gerando uma onda quadrada de 108 Hz de 12 V pico a pico;
- medição dos potenciais electroquímicos da armadura a três profundidades diferentes na camada de recobrimento relativamente a uma pseudo referência de grafite;
- medição da velocidade de corrosão instantânea por LPR (resistência à polarização linear), a +10 mV e -10 mV em torno do potencial de corrosão, com uma velocidade de varrimento de 0,1 mV/s;
- possibilidade de aplicação de outras técnicas electroquímicas como Impedância ou Impulso;
- possibilidade de escolha do eléctrodo de referência ou pseudo-referência a utilizar (Mn/MnO₂, Ag/AgCl, grafite dopada ou aço inoxidável 316 L, outros);
- medição da temperatura e humidade relativa do betão;
- medição da corrente de macro-célula;
- aquisição e envio automático das leituras via GSM ou outra, por exemplo fibra óptica;
- programação automática das leituras;
- muito fácil instalação e elevada resistência mecânica.

As figuras 5.4 a) b) c), descrevem e mostram de uma forma pormenorizada o sensor *Monicorr* na sua versão mais simples: medição da resistividade, potenciais de corrosão a três níveis, velocidade de corrosão instantânea e corrente de macro-célula. Existe também a possibilidade de incorporar no sistema sondas de HR e temperatura.

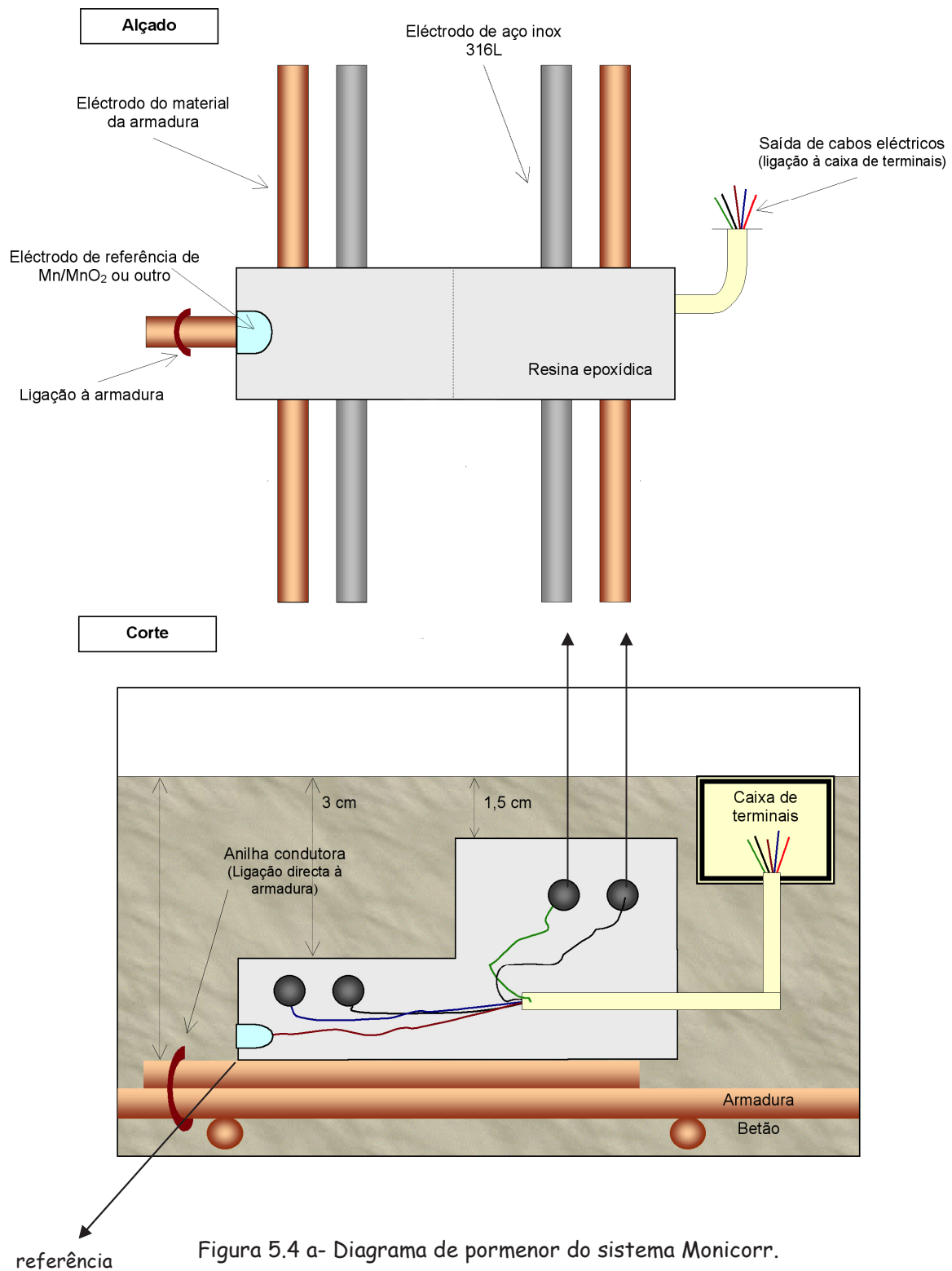


Figura 5.4 a- Diagrama de pormenor do sistema Monicorr.



Figura 5.4 b- Sistema Monicorr aplicado à estrutura (vista de lado).

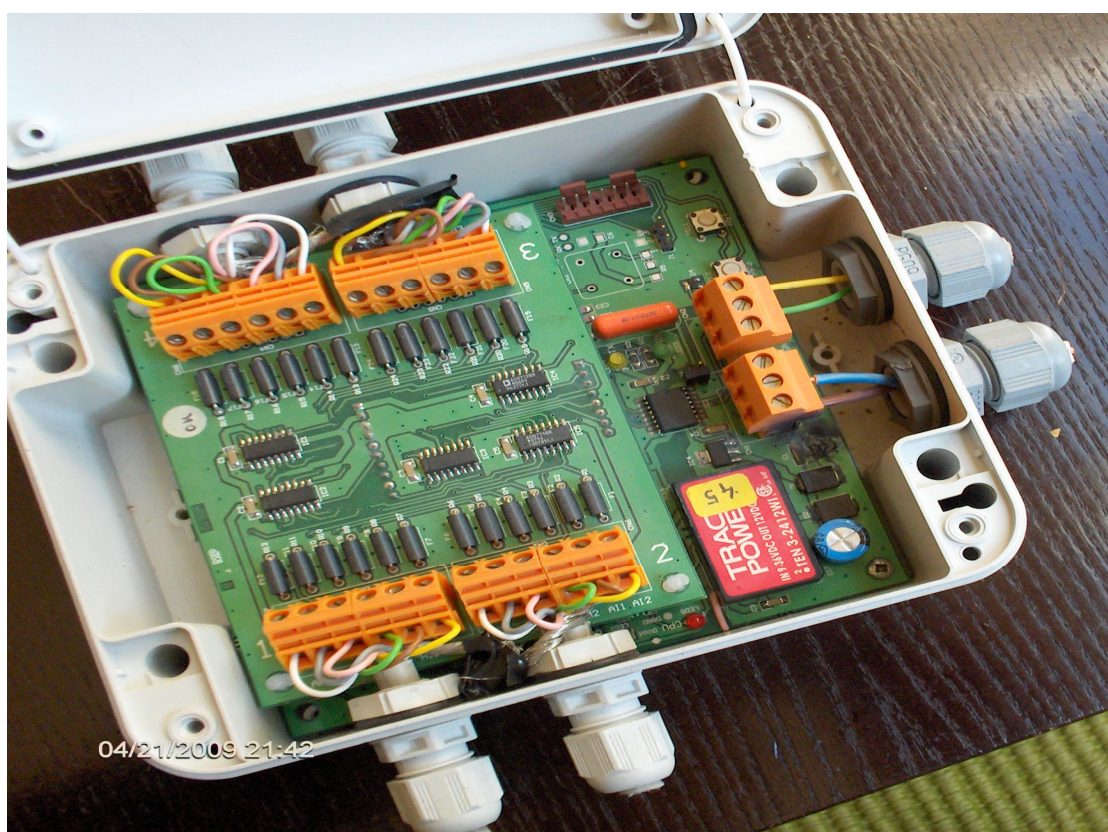


Figura 5.4 c- Placa de aquisição de sinal do sistema Monicorr para 4 sondas.

O sistema Monicorr, atrás descrito, foi fruto do desenvolvimento de um primeiro protótipo construído em 1995, como resposta ao pedido de um caderno de encargos para o desenvolvimento de um sistema de monitorização da corrosão para o viaduto Duarte Pacheco, em Lisboa, no âmbito do concurso para uma empreitada que visava a sua recuperação.

O item relativo à monitorização nesse caderno de encargos, referia-se claramente à necessidade de se incorporar um sistema em obra que avaliasse o estado de corrosão do betão armado. Estava na ideia do projectista, o Eng. Julio Appleton, um sistema mais completo do que a simples colocação de algumas referências espalhadas pela estrutura e, ainda, a possibilidade de o sistema ser autónomo e automático.

A Icorr Lda., empresa especializada na área da corrosão, foi uma das empresas convidadas pelo empreiteiro geral para responder a este item do concurso. Consultado o mercado nacional e internacional da altura, não foi encontrado um produto que satisfizesse inteiramente o que se pretendia para esta obra. Existiam no mercado vários eléctrodos de referência medidores de resistividade do betão, macro células, sondas para LPR, mas tudo de uma forma desintegrada e sem possibilidade de automatização das leituras, a não ser utilizando vários data-logger exteriores. A possibilidade de ter um sistema on-line nem se quer estava equacionada.

É neste contexto que a Icorr Lda., constituída por três sócios M. P. Cunha (autor desta tese), L. T. Rodrigues e P.S. Brito desenvolvem em conjunto o primeiro sistema Monicorr que integra num único bloco de sondas a possibilidade de se utilizarem várias técnicas para avaliação do estado de corrosão do betão.

O primeiro protótipo desta multisonda era muito simples, consistia apenas num pequeno bloco de resina epoxídica em forma de escada onde eram colocados em cada patamar dessa escada dois discos metálicos; um de aço macio e outro de aço inoxidável 304. A escada em resina podia ter dois ou três degraus conforme a espessura da camada de recobrimento do betão ser maior ou menor. No mesmo bloco de resina era incorporada uma referência de prata/cloreto de prata.

Os discos metálicos e a referência são electricamente ligados por um cabo multifilar de cobre que sai do bloco de sondas para o exterior, permitindo desta forma o contacto eléctrico entre as várias sondas e o equipamento exterior de medição.

As primeiras unidades foram inteiramente construídas de uma forma manual, inclusive os próprios moldes em acrílico para a resina epoxídica. Era um trabalho minucioso para dedos muito pequenos.

Após a instalação dos primeiros sistemas em obra, verificou-se que ao fim de algum tempo (2 a 3 anos), algumas das referências de prata cloreto de prata deixaram de funcionar. Possivelmente a agressividade do meio e a violência das betonagens e das vibrações danificaram a membrana porosa ou até o vidro, que servia de vedante à solução salina dos eléctrodos. O problema em obra foi resolvido utilizando um dos discos de aço inoxidável disponíveis, como pseudo referência nos sensores avariados.

O problema da perda da referência para um sistema deste tipo é grave, pois impossibilita a medição dos potenciais de corrosão, e anula a possibilidade de utilizar outras técnicas como a da medição da velocidade de corrosão instantânea.

Por esta razão, deixamos de utilizar a prata/cloreto de prata como referência, e passamos a utilizar a grafite como uma pseudo referência para o sistema. A principal vantagem da grafite sobre a prata/cloreto de prata prende-se com a maior resistência mecânica e a possibilidade de continuar a funcionar como "referência" mesmo que danificada.

A dificuldade e a morosidade que a construção deste tipo de bloco de sondas impunha, obrigou a uma alteração do seu desenho original para o actual que é, claramente, mais fácil de montar e até de instalar em obra.

A instalação do sistema em obra é feita amarrando o bloco de sensores às armaduras antes da betonagem, nas zonas onde o projectista, o dono de obra e a Icorr considerem como mais propícias ao desenvolvimento de processos corrosivos.

O cabo eléctrico do sistema é revestido por um tubo de plástico anelado, e encaminhado por dentro do betão até uma caixa de visita acessível, onde ficarão os seus terminais que permitirão fazer as medições.

Após os primeiros anos da implementação deste sistema de monitorização e da sua introdução em algumas obras de arte, ficou claro que a periodicidade das medições, normalmente bianuais, não era suficiente para se ter uma ideia do que se estava a passar do ponto de vista corrosivo.

Apesar dos problemas da acessibilidade ao local a inspeccionar e da qualidade da medição estarem resolvidas pelo sensor estar dentro do betão, a baixa periodicidade das avaliações não permitia ter um quadro completo do estado de corrosão da estrutura.

Por essa razão, e conjuntamente com a Microprocessador S.A, grupo EFACEC, foi desenvolvido um dispositivo electrónico que integra numa única placa (15x15 cm), um voltímetro de alta impedância, um amperímetro zero, um gerador e analisador de sinais eléctricos e uma memória que permite, mediante um software muito amigável, programar medir e registar os potenciais de corrosão das sondas, a resistividade do betão e a velocidade de corrosão instantânea por dois métodos diferentes, de uma forma automática.

Mais recentemente, para além da aquisição automática, foi conseguida também a comunicação e o envio via GSM dessa informação para um qualquer Ip fixo.

Desta forma, existe a possibilidade de se aceder, em qualquer momento ao sistema de monitorização instalado na estrutura, extraindo os resultados das medições feitas ou, até, fazer medições remotamente a partir de um simples terminal de computador em qualquer parte do mundo.

6. Procedimento experimental

6.1 Tarefas

As principais tarefas a desenvolver no âmbito desta tese foram as seguintes:

1º) Avaliar o comportamento do sistema de monitorização Monicorr quanto ao seu desempenho nas medições dos potenciais de corrosão das sondas metálicas, da resistividade do betão e da velocidade instantânea de corrosão pelo método da resistência à polarização linear.

2º) Tentar provar que a monitorização em contínuo de grandezas como a velocidade instantânea de corrosão, potenciais de corrosão, resistividade do betão podem avaliar o estado de corrosão da estrutura, ajudando a prever o seu comportamento corrosivo futuro.

3º) Construir e estudar o comportamento de eléctrodos de grafite dopada em diversos meios, como a solução saturada de hidróxido de cálcio, betão contaminado com cloreto de cálcio e de betão contaminado com vapor salino.

4º) Estudar a variação dos potenciais de corrosão em função da área de varão exposta.

5º) Estabelecer uma relação entre o método de Wenner e o dos 2 pinos para a medição da resistividade do betão

6º) Desenvolvimento de um ensaio rápido e expedito de contaminação do betão por iões sulfato.

6.2 Construção dos provetes para as tarefas 1, 2, 3, e 5

6.2.1 Tipo de betão e provetes

Foram preparados seis provetes numerados de 1 a 6, produzidos em betões com características C20/25 e C30/35, com uma razão de água/cimento de 0,5 e 0,4 respectivamente. Após a amassadura, os betões foram curados durante 28 dias à temperatura de 20°C e 90% de HR. A tabela 6.1 resume as principais características dos betões acima referidos.

Tabela 6.1 : Características dos betões utilizados nos ensaios

Tipo de betão	Massa cimento (Kg)	Tipo de Cimento (KN)	Relação Água/cimento	Massa de areia (Kg)	Massa de brita d 20 (Kg)
C20/25	21	32,5 portland	0,5	61,5	58,5
C30/35	35	42,5 portland	0,4 + 1,2% em massa de cimento de plastificante	10,3	9,8

O betão com características C30/35, foi produzido numa central de betão enquanto que o betão C20/25 foi produzido em laboratório.

6.2.2 Armação dos provetes

Nos provetes paralelepípedicos números: 3, 4, 5 e 6 de dimensões (54x35x10 cm), foram colocados horizontalmente 2 varões de aço A400, com um diâmetro de 0,8cm a uma profundidade de 2cm e 4cm, relativamente à superfície do provete. Aos mesmos níveis, mas distanciados lateralmente de 3cm, foram também colocados outros dois varões de 0,6 cm de diâmetro em aço inoxidável 304. O sensor Monicorr foi colocado a cerca de 5cm de distância dos primeiros varões, de tal forma que as suas sondas

estivessem à mesma profundidade dos varões anteriormente colocados, figura 6.1 (ver anexo 1).

Entre os varões de aço macio e aço inoxidável, a cerca de 3cm de profundidade, foi colocada uma barra com um eléctrodo de referência cobre/sulfato de cobre, e pseudo-referências de grafite dopada/aço inox (gi 0,3), grafite dopada/grafite (gg 0,3), Figura 6.2 (ver anexo 1).

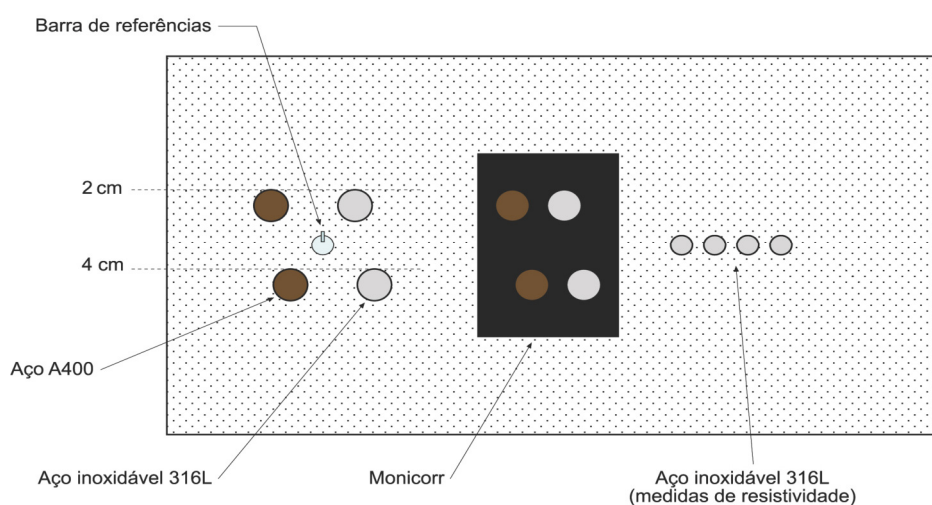


Figura 6.1- Esquema em corte vertical da armação do provete.

Cerca de 10cm à direita do sensor Monicorr, e a uma profundidade de 2cm, foram colocados quatro varões de aço inox 304 com 0,8cm de diâmetro. Os varões estão espaçados lateralmente entre si de 1 cm. Todos os varões de aço macio e inoxidável estão parcialmente revestidos a fita de vinil e resina epoxídica, ficando apenas exposta ao betão uma zona metálica a meio dos varões, com um comprimento de 6cm.

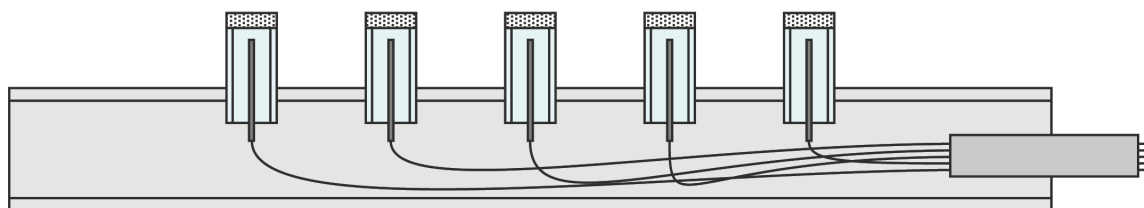


Figura 6.2 - Barra com diferentes eléctrodos de referência.

6.2.3 Metodologia utilizada para aceleração do processo corrosivo

De forma a acelerar o processo corrosivo os provetes números: 3, 4, 5 e 6, foram sujeitos a dois tipos de contaminação, aqui representados pelas letras A e B.

6.2.3.1 Contaminação tipo A (cloreto de cálcio)

Os provetes nº3 e nº5, com classes de betão 20/25 e C 30/35, respectivamente, foram contaminados durante a amassadura por uma solução de CaCl_2 a 4% em massa de cimento. Após o tempo de cura foram sujeitos a ciclos de 48h de condensação a 50°C , numa câmara de nevoeiro salino e condensação designada por *Corrosionbox 400L Salt Spray Chamber* fabricada pela CO.FE.ME.GRA. Entre cada ciclo de contaminação os provetes foram expostos ao ambiente natural do laboratório durante 96h. (ver anexo 2)

6.2.3.2 Contaminação tipo B (nevoeiro salino)

Os provetes nº4 e nº6, produzidos em betão C20/25 e C30/35, respectivamente, foram sujeitos a ciclos de nevoeiro salino utilizando uma solução de NaCl a 3% em massa de água, à temperatura de 50°C durante 96h, após a cura. Entre cada ciclo de contaminação os provetes foram expostos durante 60h ao ambiente natural do laboratório. A câmara de nevoeiro salino é a mesma utilizada na alínea anterior. A tabela 6.2 resume as condições gerais do ensaio (ver anexo 2).

Tabela 6.2: Condições de contaminação e provetes

Tipo de contaminação e provetes	Tempo de contaminação e condições	Tempo de repouso
A (CaCl_2 + condensação) provetes nº 3 e 5	t=48 h, T= 50°C , Hr \pm 100%	96 h
B (nevoeiro salino 3%) provetes nº 4 e 6	t=96 h, T= 50°C , Hr \pm 100%	60 h

6.2.4 Medições

Para os provetes números 3, 4, 5 e 6, foram efectuadas medições da velocidade de corrosão instantânea, dos potenciais de corrosão e da resistividade do betão, com uma frequência semanal, utilizando o sistema de monitorização Monicorr. Em paralelo utilizaram-se também as sondas do sistema Monicorr para se repetirem as medições das grandezas atrás referidas, mas recorrendo ao equipamento de medição disponível no laboratório. A velocidade de corrosão instantânea foi medida por intermédio de um potenciostato galvanostato marca AUTOLAB modelo PGSTAT302N, utilizando a técnica de LPR. Os potenciais de corrosão foram medidos por um multímetro marca UT60 de 40 M Ω de impedância, e a resistividade utilizando um gerador de onda modelo Protek 9020 C a 6,7 V de pico, a 107 Hz.

Para os provetes números 4 e 6, sujeitos à contaminação do tipo B foram também medidos os teores de cloretos às 1000h e 2000h de ensaio. A tabela 6.3 resume o procedimento experimental para as tarefas 1, 2, 3 e 5.

Tabela 6.3: Número e designação dos provetes por tipo de contaminação

Betão/contaminação	Contaminação tipo A	Contaminação tipo B	Medições
C 20/25	proвете n° 3	proвете n° 4	Ecorr, icorr, ρ
C 30/35	proвете n° 5	proвете n° 6	Ecorr, icorr, ρ

6.3 Construção do provete para a tarefa 4

6.3.1 Tipo de betão

Foi utilizado um betão com características C20/25, com uma razão/água cimento de 0,5, contaminado com uma solução de CaCl₂ 4% em massa de cimento. Após a amassadura, o betão foi curado durante 28 dias, num ambiente de 90% HR à temperatura média de 20°C.

6.3.2 Armação do provete

No provete nº1, com as dimensões de (44x33x12 cm), foram introduzidos horizontalmente três varões de 0,8cm de diâmetro em aço macio A 400, figura 6.3. Os varões foram todos colocados a 2cm de profundidade relativamente à superfície do betão, e espaçados entre si de 10cm (ver anexo 1).

As áreas de varão metálico expostas ao betão são respectivamente de 0,5 cm², 1,5 cm² e 2,5 cm², sendo a restante parte do varão coberta por uma fita vinílica pintada com resina epoxídica, figura 6.4.

Na proximidade do varão colocado a meio do provete foi fixado um eléctrodo de referência de cobre/sulfato de cobre, e uma pseudo referência de grafite dopada.

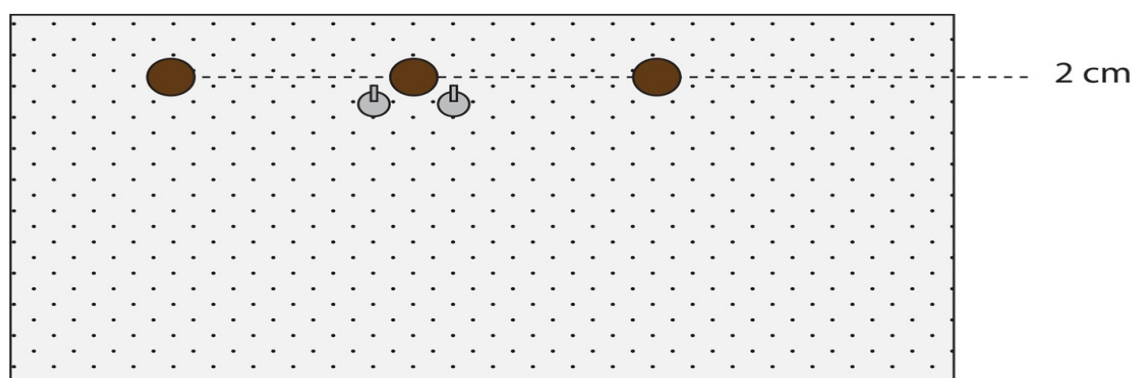


Figura 6.3 - Esquema do corte vertical do provete. Montagem dos varões com diferentes áreas de exposição ao meio.

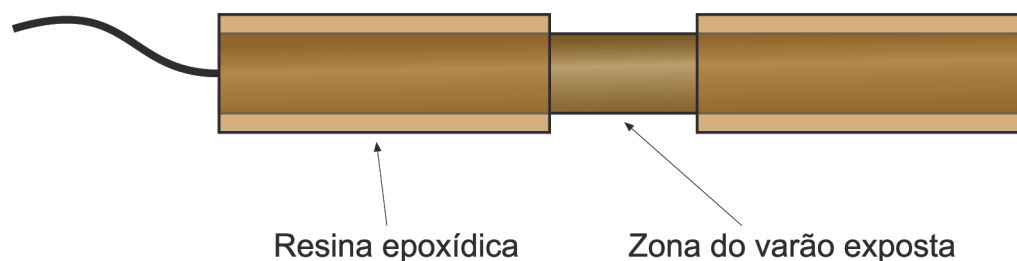


Figura 6.4 - Varão de aço com parte revestida a vinil e a resina.

6.3.3 Metodologia utilizada para acelerar o processo corrosivo

De forma a acelerar o processo corrosivo, o provete nº1 foi sujeito à contaminação do tipo A, em tudo semelhante à dos provetes nº3 e nº5.

6.3.4 Medições

Foram efectuadas medições do potencial de corrosão dos varões com uma frequência semanal, utilizando os dois eléctrodos imersos no betão, e um eléctrodo exterior, de cobre/sulfato de cobre.

6.4 Construção dos provetes para tarefa 6 (Desenvolvimento de um ensaio rápido de contaminação do betão por iões sulfato)

6.4.1 Tipo de betão

Foi preparado um betão com características C20/25, com uma razão de água/cimento de 0,5. Após a amassadura o betão foi curado durante 28 dias com HR de 90%, e temperatura média de 20°C.

6.4.2 Armação do provete

Foram preparados 2 provetes de dimensões (40x30x20, cm) onde foram colocados horizontalmente 2 varões de aço A400, com um diâmetro de 1cm, a uma profundidade de 4cm relativamente à superfície do provete. Apoiado nesses varões montou-se o sistema de monitorização Monicorr, cujas sondas ficaram a 2cm e 3cm respectivamente da superfície do provete, figura 6.5.

Foram também preparados 6 provetes cúbicos de 15x15x15 com o objectivo de se avaliar a resistência à compressão após a contaminação com SO₂. Os provetes cúbicos foram selados com fita vinílica, deixando apenas uma das suas faces exposta ao meio agressivo.

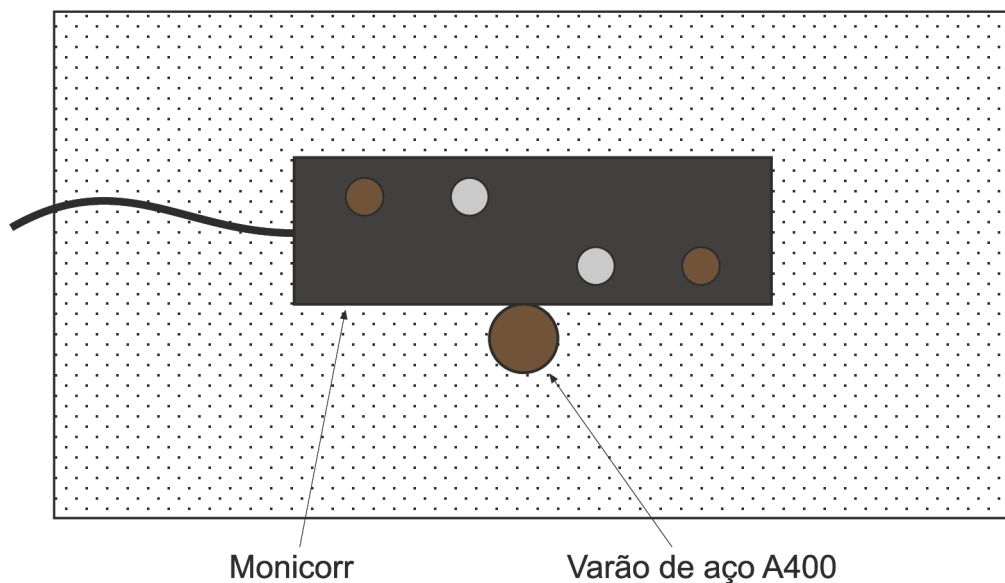


Figura 6.5 - Corte vertical do provete com o sistema Monicorr montado.

6.4.3 Metodologia utilizada para acelerar o processo corrosivo

Com o objectivo de acelerar o processo corrosivo, os provetes foram introduzidos numa câmara de controlo ambiental e sujeitos a ciclos de contaminação com SO_2 . Como não existe na bibliografia uma norma para o ensaio da resistência de betões à corrosão em atmosferas ricas em SO_2 , utilizou-se uma adaptação da norma G 87-02 ASTM [98], utilizada para testar a resistência de revestimentos orgânicos a atmosferas ricas em SO_2 . A câmara utilizada para o ensaio foi uma "Damp Heat Chamber D 200", de marca CO.FO.ME.GRA, do Departamento de Engenharia Civil da Universidade Nova de Lisboa

O processo de contaminação pode ser sumariamente descrito da seguinte forma: no início de cada ciclo de 6h é introduzido 1 litro de SO_2 pela parte superior da câmara, correspondendo a 0,33% de SO_2 , relativamente ao volume total de oxigénio presente. Paralelamente, são aquecidos 2 litros de água na base da câmara da temperatura ambiente até aos 40°C. A atmosfera criada mantém-se durante 6h, seguindo-se 16h de ventilação e recomeço do novo ciclo.

6.4.3.1 Medições

Foram medidas a velocidade de corrosão instantânea, os potenciais de corrosão das sondas e a resistividade do betão com intervalos, primeiro semanais e depois mensais, recorrendo ao sistema Monicorr.

6.4.4 Alteração do processo de contaminação com o SO₂

Após 280 dias de ensaio nestas condições, o que corresponde a mais do que 1500h de contaminação, verificou-se, como se apresentará no capítulo 7, que a velocidade de contaminação do betão nestas condições era muito baixa, não tendo por isso ocorrido praticamente nenhuma alteração significativa quer nos potenciais de corrosão quer na velocidade de corrosão instantânea.

Também a determinação do teor de sulfatos no betão deste provete, realizada entre 0 e 1cm e entre 1 e 2cm de profundidade, originou valores claramente desprezáveis deste ião.

Como não foi possível contaminar o betão com iões sulfato nas condições do ensaio atrás descritas, mesmo após 1500h, foram desenvolvidas duas outras metodologias, designadas por S1 e S2, com o objectivo de contaminar o betão com iões sulfato de uma forma mais rápida

Para a contaminação do tipo S1, continuou-se a utilizar câmara *Damp Heat D200*, mas alteraram-se drasticamente as condições de contaminação do betão. Os provetes foram desta vez sujeitos a ciclos contínuos de 1000h, sem ventilação, com uma percentagem de 3,3% de SO₂ em volume total de ar, à temperatura de 40° C. A superfície dos provetes, foi ainda coberta por uma camada de grafite em pó, no intuito de catalisar as reacções de formação dos ácidos sulfúrico e sulfuroso nessas zonas. Por outro lado, a contaminação do tipo S2 tinha como objectivo conseguir uma penetração ainda mais rápida dos iões sulfato na camada de recobrimento do provete. Para se conseguir esse objectivo, foram montadas duas redes de aço inox 304, num provete cúbico. A primeira, a 5cm de profundidade no interior do provete, e a segunda rede, na face do cubo paralela à primeira. Desta forma, pode-se gerar um

campo eléctrico uniforme entre essas duas redes utilizando uma fonte de tensão contínua. O campo eléctrico gerado obrigará os iões sulfato a atravessar o betão contaminando-o, muito à semelhança do método utilizado para a contaminação acelerada de cloretos. Um bom contacto eléctrico deve ser assegurado entre a rede exterior e a face do provete, e para isso foi montado, em torno da face do cubo, um dispositivo para suportar uma esponja e uma solução aquosa de sulfato de sódio a 5%, em massa de água. A rede de aço inoxidável é colocada dentro dessa solução e por cima da esponja.

O campo eléctrico foi gerado por uma fonte de tensão exterior (42 V x 10A), com capacidade de produzir densidades de corrente entre 0,5 e 1,5 mA/cm². Como não havia experiência neste tipo de ensaio foram testadas contaminações durante 48 e 72 horas nos provetes cúbicos de 15cm, executados em duas classes diferentes de betões. A figura 6.6, mostra em corte o esquema de montagem atrás descrita.

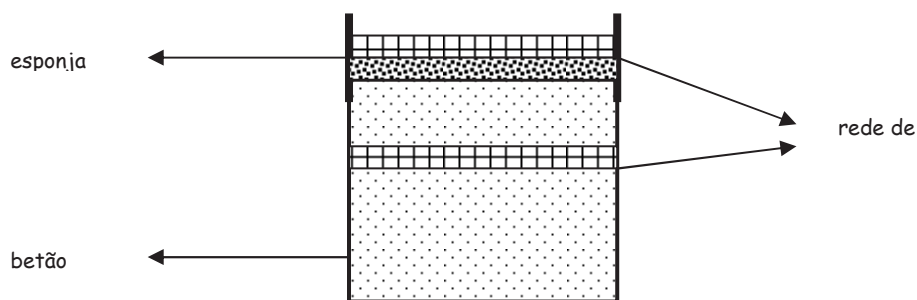


Figura 6.6 – Corte vertical do cubo de betão.

6.5 Construção das referências para a tarefa 3 (eléctrodos de grafite dopada)

Com o objectivo de comparar o comportamento no betão dos vários eléctrodos de grafite dopada com outras referências, montaram-se manualmente pequenos eléctrodos de cobre sulfato de cobre. A construção destas referências foi feita recorrendo a um tubo de vinil com 0,5cm de raio onde numa das extremidades foi

colocada uma pequena membrana de argamassa com cerca de 2cm de espessura. A composição da argamassa utilizada como membrana é apresentada na Tabela 6.4.

Tabela 6.4: Composição da membrana de argamassa

Massa de cimento (Kg)	Tipo de cimento (KN)	Relação água/cimento	Massa de areia fina (Kg)
0,01	32,5 portland	0,6	0,02

Após a cura da membrana cimentícia no tubo de plástico, introduziu-se o respectivo sal hidratado (CuSO_4) e o seu colector de cobre, e finalmente selou-se o tubo com uma rolha de borracha, figura 6.7.

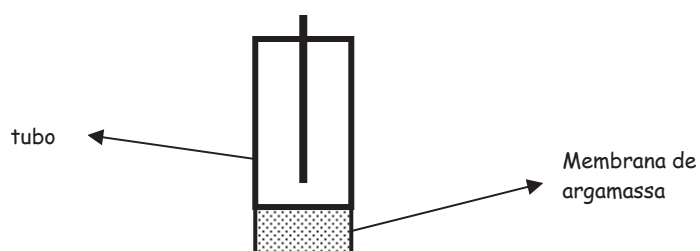


Figura 6.7 - Tubo de acrílico que serve de depósito para o electrólito $\text{CuSO}_4(\text{aq})$, com a membrana de argamassa.

6.5.1 Eléctrodo de cobre/sulfato de cobre

Foram construídas várias referências de cobre/sulfato de cobre, utilizando a montagem descrita no ponto anterior. Nas soluções de hidróxido de cálcio saturado, a diferença entre o potencial dos eléctrodos produzidos em laboratório e o de origem comercial, marca *Linker & Rasor* da *Farwest*, foi de ± 20 mV.

6.5.2 Eléctrodo de grafite

O eléctrodo utilizado no sistema Monicorr foi construído utilizando um cilindro de grafite comercial, onde se fez um pequeno orifício para se ligar um fio de cobre. A união entre o cobre e a grafite foi selada com resina epoxídica, figura 6.8.



Figura 6.8 - Esquema do eléctrodo de grafite.

6.5.3 Eléctrodos de grafite dopada

Foram construídos dois tipos diferentes de eléctrodos de grafite dopada. Nos primeiros foi utilizada uma matriz de resina epoxídica e nos segundos uma matriz cimentícia. Todos os eléctrodos de matriz epoxídica foram construídos acrescentando grafite em pó, no momento da mistura da resina com o endurecedor. As proporções entre a resina e a grafite comercial experimentadas são apresentadas na tabela 6.5.

Tabela 6.5: Composição dos eléctrodos de grafite dopada em matriz de resina epoxídica

Massa de resina (g)	Massa de grafite (g)	m (Resina)/m(grafite)
12	8	1,5
10	10	1
6	9	0,7
7,5	15	0,5

Os eléctrodos de grafite dopada em matriz cimentícia foram construídos acrescentando grafite comercial em pó a uma mistura de água e cimento nas proporções que a tabela 6.6 apresenta. Na montagem destes eléctrodos foram

experimentados também três tipos diferentes de colectores de corrente: cobre, aço inoxidável 304 e a própria grafite.

Tabela 6.6: Composição dos eléctrodos de grafite em matriz cimentícea

Referência	Relação grafite cimento em massa	Colector	Relação cimento/água (em massa)	Resistência Electrónica (Ω)
gCu 0,75	0,75	cobre	0,7	0,6
gCu 0,5	0,50	cobre	0,7	0,8
gCu 0,33	0,33	cobre	0,7	1,1
gi 0,33	0,33	inox 304	0,7	1,1
gi 0,30	0,30	inox 304	0,7	1,2
gg 0,30	0,30	grafite	0,7	1,2

As designações para os eléctrodos produzidos são as seguintes:

- gCu 0,75: eléctrodo com relação grafite/cimento de 0,75, e colector em cobre.
- gCu 0,5: eléctrodo com relação grafite/cimento de 0,5, e colector em cobre.
- gCu 0,33: eléctrodo com relação grafite/cimento de 0,33, e colector em cobre.
- gi 0,33: eléctrodo com relação grafite/cimento de 0,33, e colector em aço inoxidável 304.
- gi 0,30: eléctrodo com relação grafite/cimento de 0,30, e colector em aço inoxidável 304.
- gg 0,30: eléctrodo com relação grafite cimento de 0,30, e colector em grafite

6.6 Avaliação do comportamento dos eléctrodos

Para se avaliar o comportamento destas pseudo referências mediram-se, ao longo do tempo (700 dias), os seus potenciais relativamente aos eléctrodos de referência de calomelanos, e óxido de manganês/manganês em dois meios diferentes. Os meios utilizados foram as soluções aquosas de hidróxido de cálcio saturado e betão contaminado com sais de cloretos.

Relativamente aos eléctrodos de grafite dopada com resina epoxídica nas proporções testadas, não foi possível registar qualquer valor de potencial, já que não se conseguiu obter, para qualquer das soluções utilizadas, medições estáveis relativamente às referências utilizadas.

O mesmo não aconteceu com os eléctrodos de grafite em matriz cimentícia que apresentaram elevada estabilidade ao longo do tempo nas soluções testadas.

Após a selecção dos eléctrodos de grafite em matriz cimentícia mais estáveis, realizaram-se várias polarizações potencio-dinâmicas no sentido de se estudar o seu comportamento em condições diferentes das iniciais. Para tal, realizaram-se curvas de polarização na presença e na ausência de oxigénio, para pH=12 e pH=13, e para duas concentrações diferentes de ião cloreto. Mediram-se também os potenciais em circuito aberto nas diferentes soluções. A tabela 6.7 resume os ensaios realizados.

Tabela 6.7: Tipo e condições de ensaio nos eléctrodos de grafite dopada

Ensaio realizado com os eléctrodos gi 0,3				
Solução Teste	A) pH =12, [Cl ⁻]= 0,01 M	B) pH=13, [Cl ⁻]= 0,001 M	C) pH =12, [Cl ⁻]= 0,01 M	D) pH=13, [Cl ⁻]= 0,001 M
Curva de polarização	com O ₂	com O ₂	com O ₂	com O ₂
Curva de polarização	sem O ₂	sem O ₂	sem O ₂	sem O ₂
OCP	sem O ₂	com O ₂	com O ₂	sem O ₂

As soluções A), B), C) e D) foram preparadas por adição de uma solução de NaOH concentrada a um volume de água desionizada até perfazer o pH requerido. De seguida, dissolveu-se nessa solução a quantidade necessária de cloreto de sódio para obter as concentrações de 0,01 M e 0,001 M em ião cloreto.

A ausência de oxigénio foi conseguida por borbulhamento de azoto nas soluções onde se queria avaliar o comportamento do eléctrodo nessas condições .

7. Resultados obtidos

7.1 Avaliação do sistema de monitorização

A avaliação do sistema de monitorização foi feita utilizando apenas os provetes nº 3, 4, 5 e 6. O provete nº1 foi utilizado para os ensaios relacionados com o objectivo número quatro deste trabalho, e o provete nº2 ficou como reserva.

As medições foram sempre feitas alguns minutos após a retirada dos provetes de dentro da câmara de contaminação que se encontrava a 50°C. Não foi por isso possível definir a temperatura exacta para cada medida efectuada, mas sim um intervalo de temperaturas compreendido entre 25°C e 30°C, para cada medição.

7.2 Velocidade de corrosão instantânea

Os gráficos seguintes comparam os valores obtidos na medição da resistência à polarização linear das armaduras dos provetes nº 3, 4, 5 e 6 utilizando o sistema de monitorização da corrosão Monicorr e o potenciostato de marca AUTOLAB.

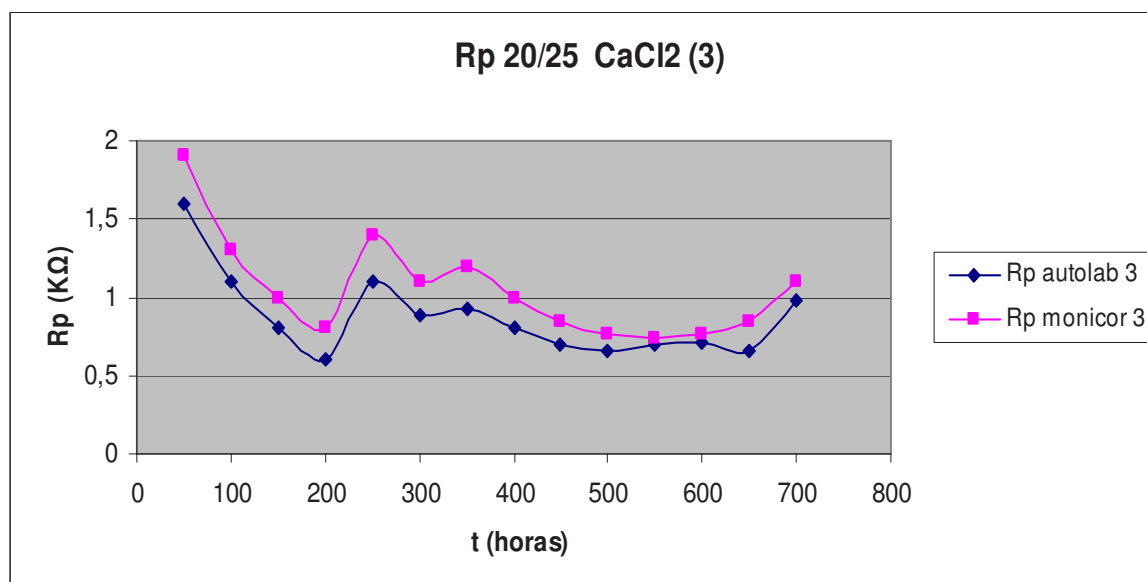


Figura 7.1 - Comparação dos valores de Rp obtidos pelo sistema Monicorr e o potenciostato Autolab num betão 20/25 contaminado com CaCl₂.

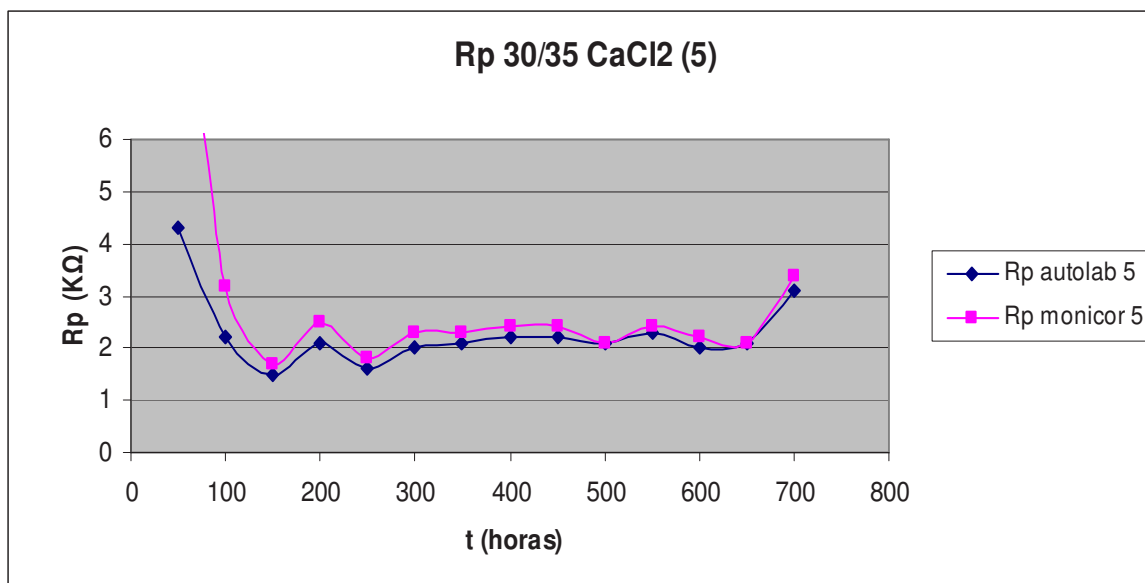


Figura 7.2 - Comparação dos valores de R_p obtidos pelo sistema Monicorr e o potenciostato Autolab num betão 30/35 contaminado com CaCl_2 .

Os gráficos demonstram uma clara sobreposição dos valores medidos para a resistência à polarização linear da armadura dos provetes entre o sistema Monicorr e o potenciostato AUTOLAB para os betões contaminados com CaCl_2 durante a amassadura. O desvio relativo na medição da R_p efectuada no provete nº3 variou entre 6% e 59% a que correspondem diferenças de 0,1 $\text{K}\Omega$ e 0,4 $\text{K}\Omega$ em valor absoluto.

Nas medições de resistência à polarização linear realizadas no provete nº5, o desvio relativo variou entre 0% e 45% a que correspondeu uma diferença máxima absoluta de 1 $\text{K}\Omega$.

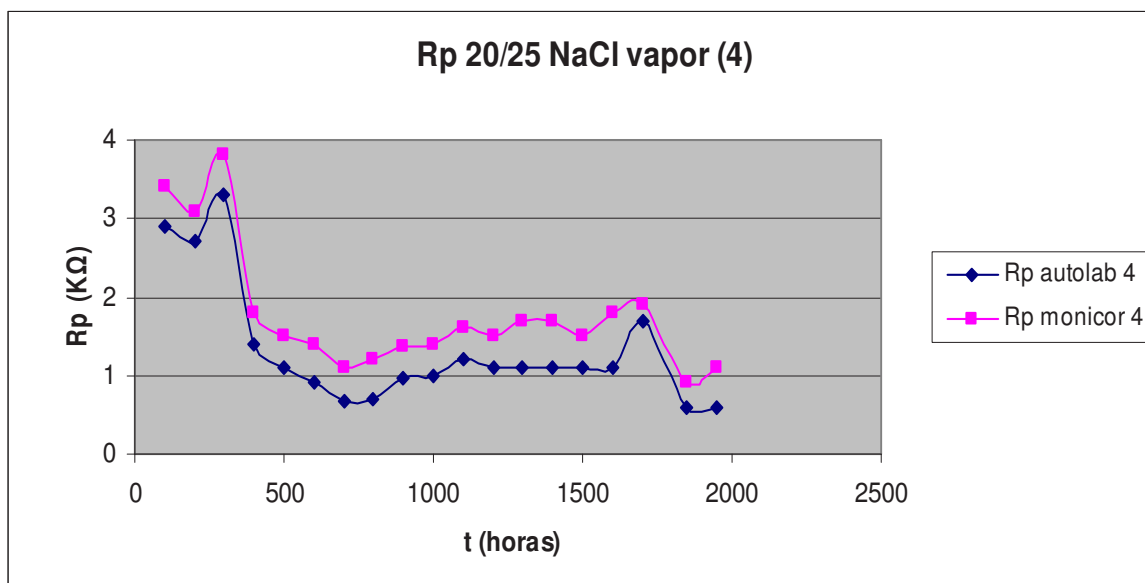


Figura 7.3 - Comparação dos valores de Rp obtidos pelo sistema Monicorr e o potenciostato Autolab num betão 20/25 contaminado com nevoeiro salino durante mais de 2000 h.

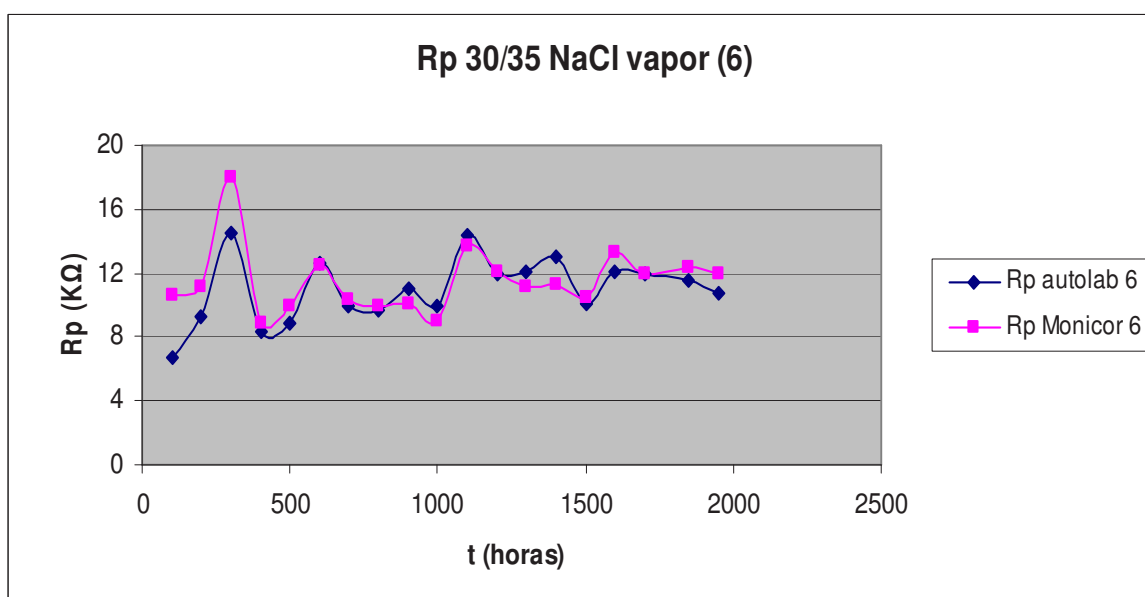


Figura 7.4 - Comparação dos valores de Rp obtidos pelo sistema Monicorr e o potenciostato Autolab num betão 30/35 contaminado com nevoeiro salino durante mais de 2000 h.

Para os betões sujeitos à contaminação do tipo A os valores da Rp medidos pelos dois aparelhos durante mais de 2000h, foram também muito semelhantes conforme os gráficos 7.3 e 7.4 o demonstram.

O desvio relativo na medição da Rp efectuada no provete nº4 variou entre 12% e 69% a que correspondem diferenças de 0,2 KΩ e 0,5 KΩ em valor absoluto.

Nas medições à resistência à polarização linear realizadas no provete nº6, o desvio relativo variou entre 0% e 58%, a que correspondeu uma diferença máxima absoluta de 3,9 K Ω .

Para as 19 medições da resistência à polarização linear efectuadas em cada provete, o desvio relativo médio obtido para os provetes nº 3, 4, 5 e 6 foi respectivamente de 21%, 42%, 9% e 6% (o desvio relativo médio foi calculado determinando a média aritmética dos desvios relativos de cada medição).

7.3 Resistividade

Os gráficos seguintes apresentam os valores da resistividade medidos directamente pelo sistema Monicorr e determinados utilizando um gerador de onda quadrada marca Protek com 6,7 V de pico, a 107 Hz. A medição utilizando o gerador de onda será designada por manual. A técnica empregue para a medição da resistividade do betão foi a dos dois pinos, utilizando os varões de aço inoxidável do sensor Monicorr.

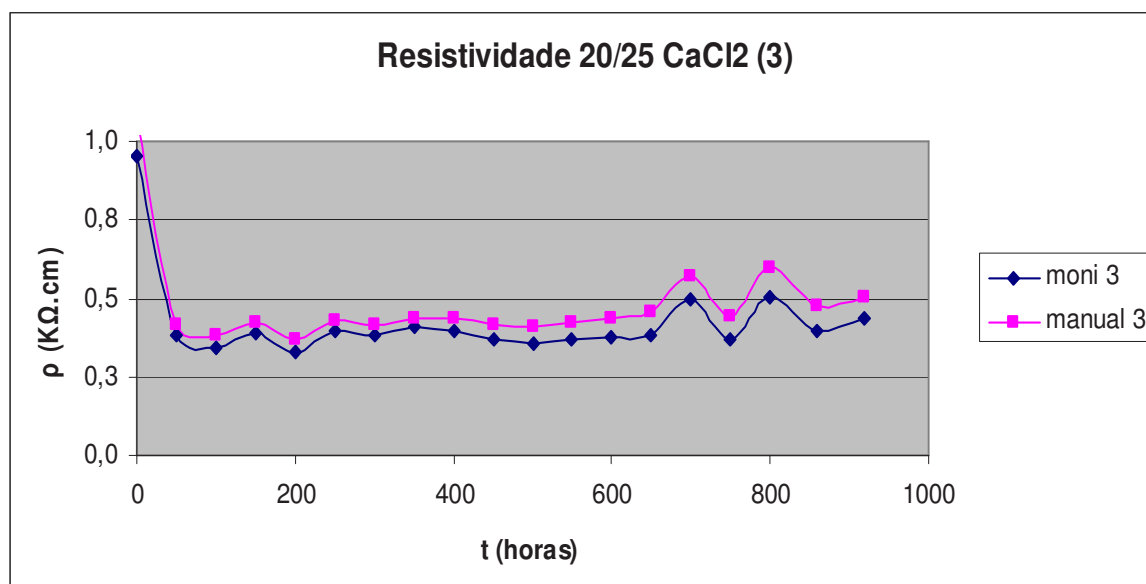


Figura 7.5 - Comparação dos valores da resistividade do betão obtidos pelo sistema Monicorr e manualmente pelo método dos 2 pinos num betão 20/25 contaminado.

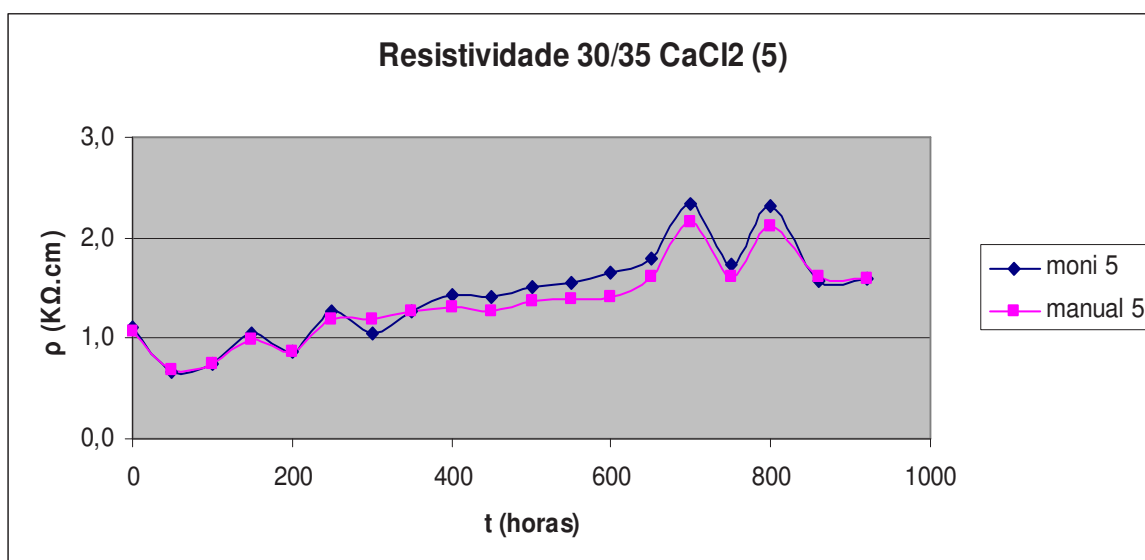


Figura 7.6 - Comparação dos valores da resistividade do betão obtidos pelo sistema Monicorr e manualmente pelo método dos 2 pinos num betão 30/35 contaminado.

Para os provetes contaminados durante a amassadura com cloreto de cálcio, os valores medidos pelos dois aparelhos para a resistividade do betão são claramente sobreponíveis conforme os gráficos atrás comprovam.

Para o provete n.º3, fig. 7.5, a maior diferença medida entre os dois aparelhos foi de 0,1 KΩ.cm. O desvio relativo médio nas medições deste provete foi de 12%.

Para o provete n.º 5, fig. 7.6, a maior diferença medida entre os dois aparelhos foi de 0,3 KΩ.cm. O desvio relativo médio nas medições deste provete foi de 5%.

Para o provete n.º3 a resistividade ao longo do ensaio manteve-se praticamente constante entre 0,4 KΩ.cm e 0,5 KΩ.cm, enquanto que o provete n.º5 se manteve entre 0,9 KΩ.cm e 2,1 KΩ.cm.

Para os betões contaminados com nevoeiro salino verificou-se também uma quase coincidência nos valores para a resistividade do betão medidos pelos dois aparelhos. O betão 30/35 apresenta uma resistividade cerca de 20 vezes superior à do betão 20/25, o que era expectável, atendendo à diferente classe dos betões e ao seu modo de produção.

Para o provete n.º4, fig. 7.7, a maior diferença medida entre os dois aparelhos foi de 0,6 KΩ.cm. O desvio relativo médio nas medições deste provete foi de 16%. Já para o

provetes nº 6, fig. 7.8, a maior diferença medida foi de 3 K Ω .cm. O desvio relativo médio nas medições deste provete foi de 15%.

Para o provete nº4 a resistividade ao longo do ensaio manteve-se praticamente constante em torno dos 0,5 K Ω .cm após uma acentuada diminuição nas primeiras 200 h. A resistividade do provete nº6 variou ao longo do ensaio entre 6 K Ω .cm, e 15 K Ω .cm.

De salientar que a variação da resistividade do betão medida das duas formas é claramente coincidente na sua tendência ao longo de todos os ensaios.

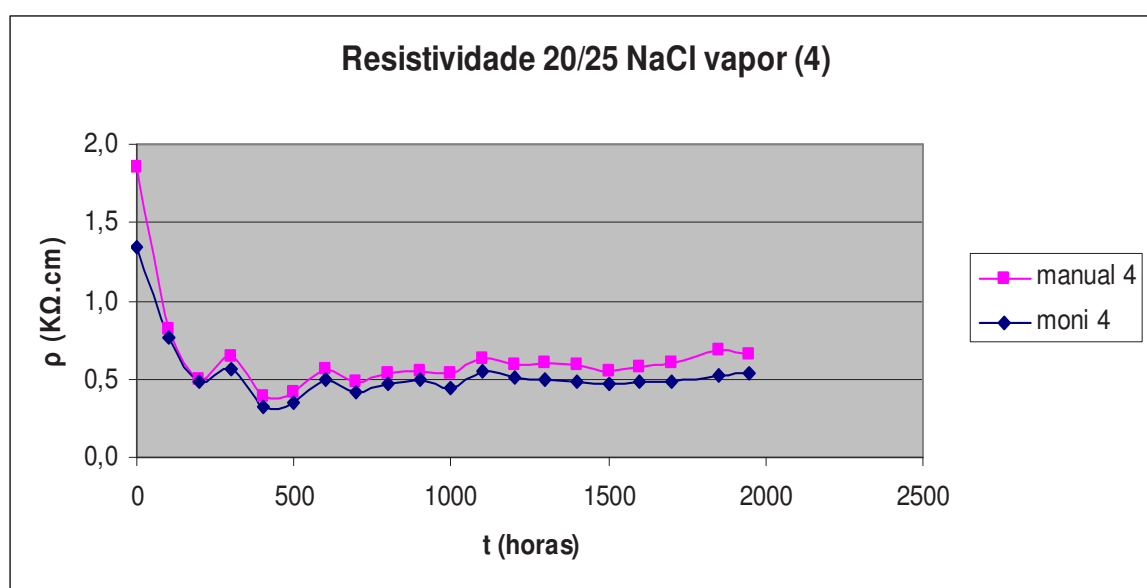


Figura 7.7 - Comparação dos valores da resistividade do betão obtidos pelo sistema Monicorr e manualmente pelo método dos 2 pinos num betão 20/25 contaminado com nevoeiro salino durante 2000h.

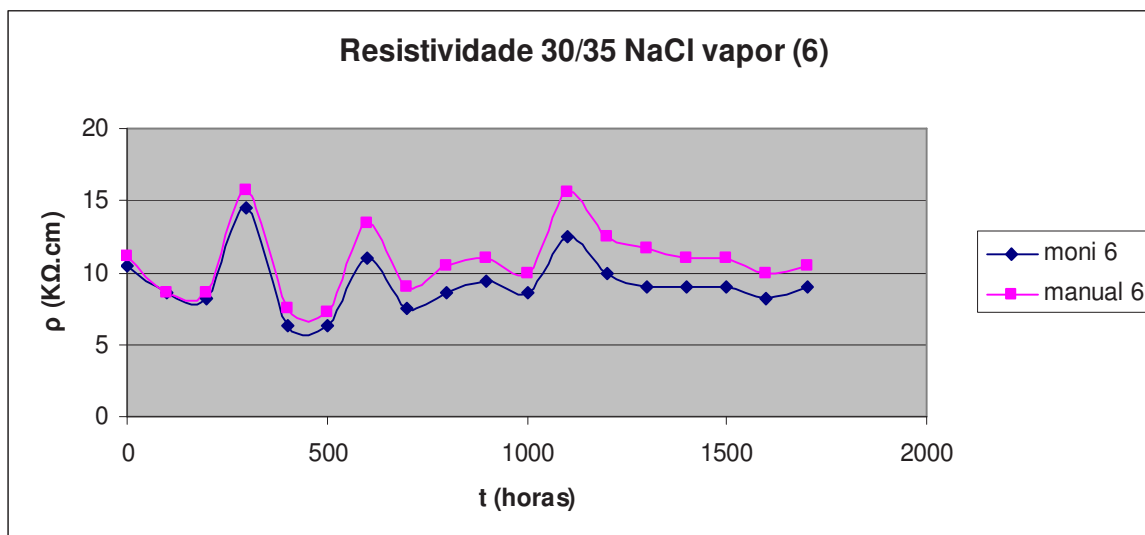


Figura 7.8 - Comparação dos valores da resistividade do betão obtidos pelo sistema Monicorr e manualmente pelo método dos 2 pinos num betão 30/35 contaminado com nevoeiro salino durante 2000 h.

7.4 Potenciais de corrosão

Os valores dos potenciais de corrosão aos 3 níveis de profundidade medidos pelo sistema Monicorr e manualmente através do multímetro de alta impedância marca UT 60, são perfeitamente coincidentes ao longo de todo o ensaio. Apresentam-se nas figuras 7.9, 7.10 e 7.11 os gráficos obtidos para a medição dos potenciais de corrosão feitos ao nível da armadura pelos dois aparelhos, relativamente à grafite.

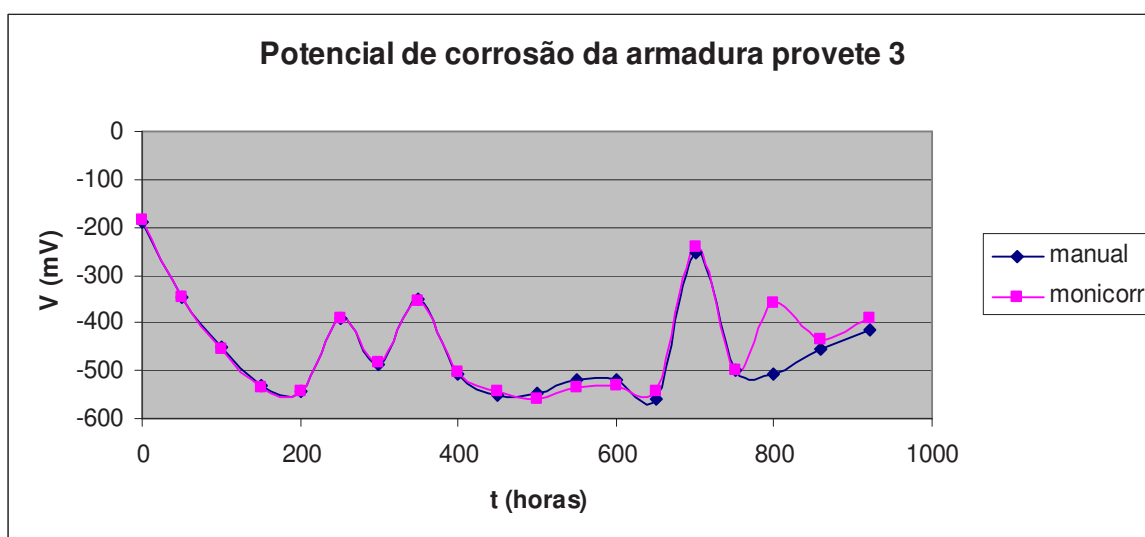


Figura 7.9 - Comparação dos valores dos potenciais de corrosão medidos na armadura pelos dois aparelhos no provete 3.

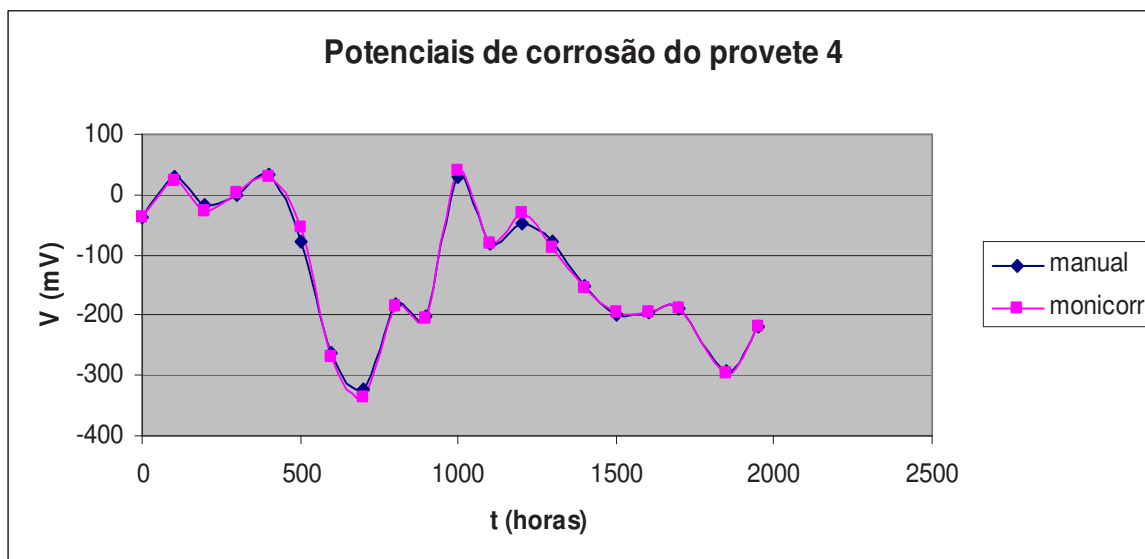


Figura 7.10 - Comparação dos valores dos potenciais de corrosão medidos na armadura pelos dois aparelhos no provete 4.

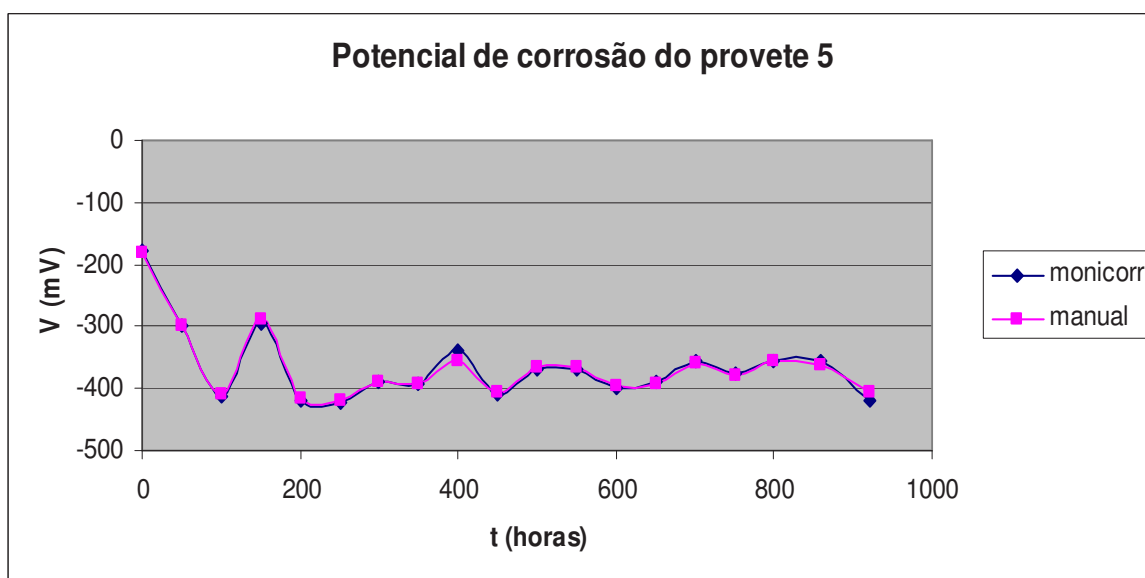


Figura 7.11 - Comparação dos valores dos potenciais de corrosão medidos na armadura pelos dois aparelhos no provete 5.

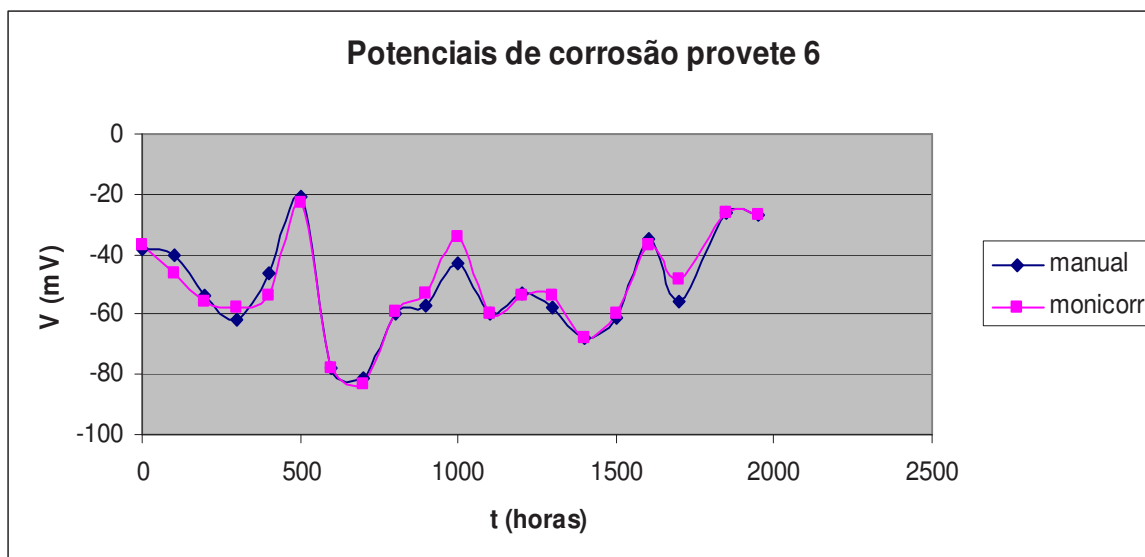


Figura 7.12 - Comparação dos valores dos potenciais de corrosão medidos na armadura pelos dois aparelhos no provete 6.

7.5 Perfil de corrosividade

Provetes nº3 e nº5

A forma de contaminação e as características do provete nº3 tinham como objectivo o desenvolvimento rápido do processo corrosivo nas armaduras instaladas. Os resultados obtidos para a velocidade de corrosão instantânea, resistividade do betão e potenciais de corrosão medidos pelo sistema de monitorização Monicorr são apresentados nos gráficos seguintes e parecem confirmar o objectivo esperado.

Os valores da velocidade de corrosão instantânea foram calculados através da expressão (43), considerando para B (constante de Tafel), o valor de 26 mV.

Nas primeiras 200h de ensaio, os resultados indicam claramente o desenvolvimento do processo corrosivo, demonstrado por uma subida clara da velocidade de corrosão instantânea de 1 para 3 $\mu\text{A}.\text{cm}^2$, ao mesmo tempo que se regista, uma diminuição na resistividade do meio de 1 $\text{k}\Omega.\text{cm}$ para 0,4 $\text{k}\Omega.\text{cm}$. Paralelamente, verifica-se uma diminuição do potencial de corrosão da armadura de -200 mV para -550 mV relativamente à grafite.

Das 200h para a frente, o fenómeno corrosivo mantém-se relativamente estável com pequenas variações nos valores medidos. Existe claramente uma relação entre os

valores das grandezas registadas nos três gráficos, onde ligeiros aumentos da velocidade de corrosão correspondem a ligeiras diminuições da resistividade e do potencial de corrosão da armadura, e vice-versa.

Perante este quadro será razoável esperar que com velocidades de corrosão superiores a $1 \mu\text{A}.\text{cm}^2$, resistividades do betão inferiores a $0,6 \text{ k}\Omega.\text{cm}$ e potenciais de corrosão abaixo dos -400 mV relativamente à grafite, o fenómeno corrosivo seja um facto, conforme comprovam as fotografias tiradas às sondas deste provete (ver anexo 3).

Os critérios para o potencial, resistividade e velocidade de corrosão utilizados para esta conclusão são os referidos em vários artigos [99], que caracterizam a severidade do processo corrosivo em função das grandezas atrás medidas.

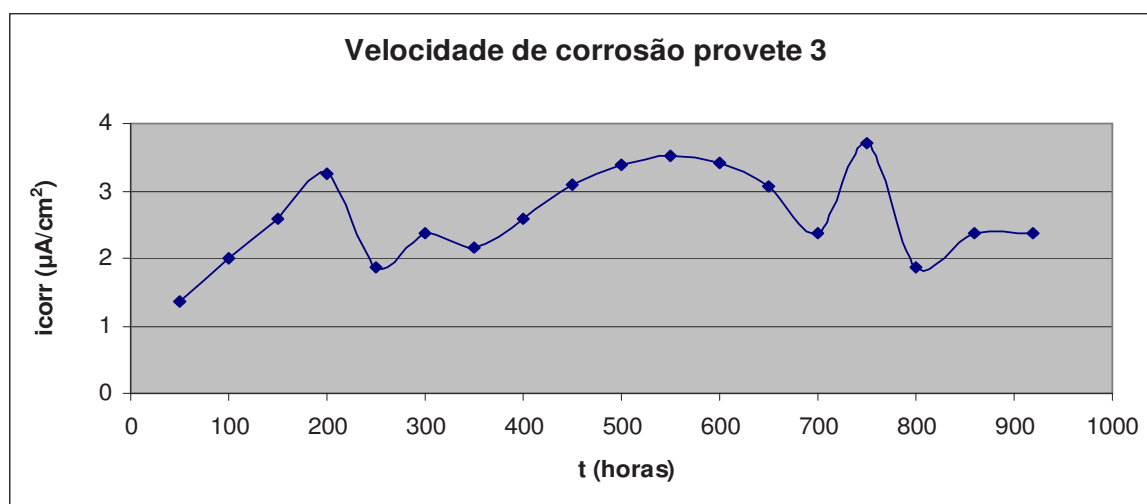


Figura 7.13 - Velocidade de corrosão da armadura no provete nº 3.

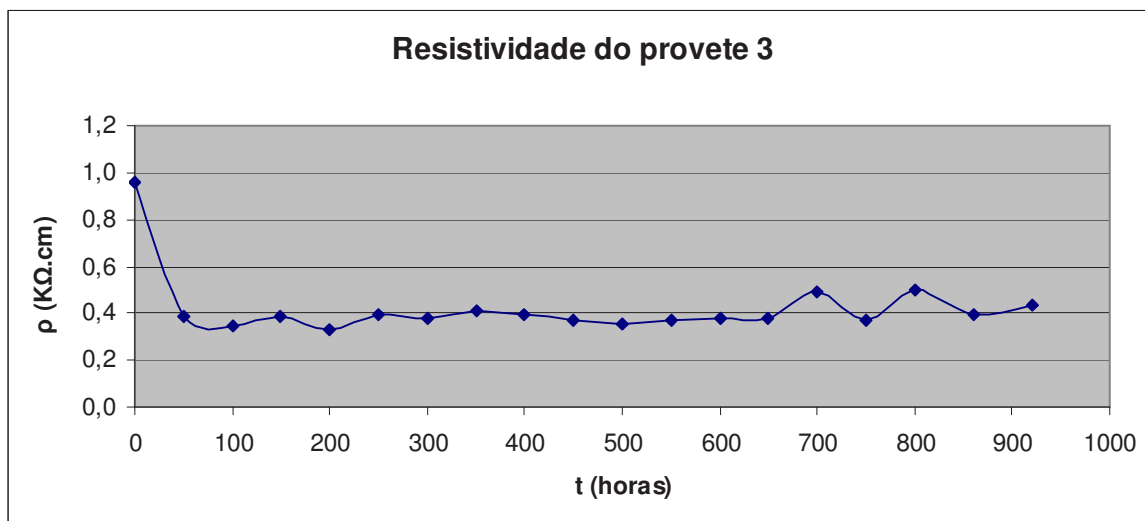


Figura 7.14 - Valores da resistividade do betão para o provete nº 3.

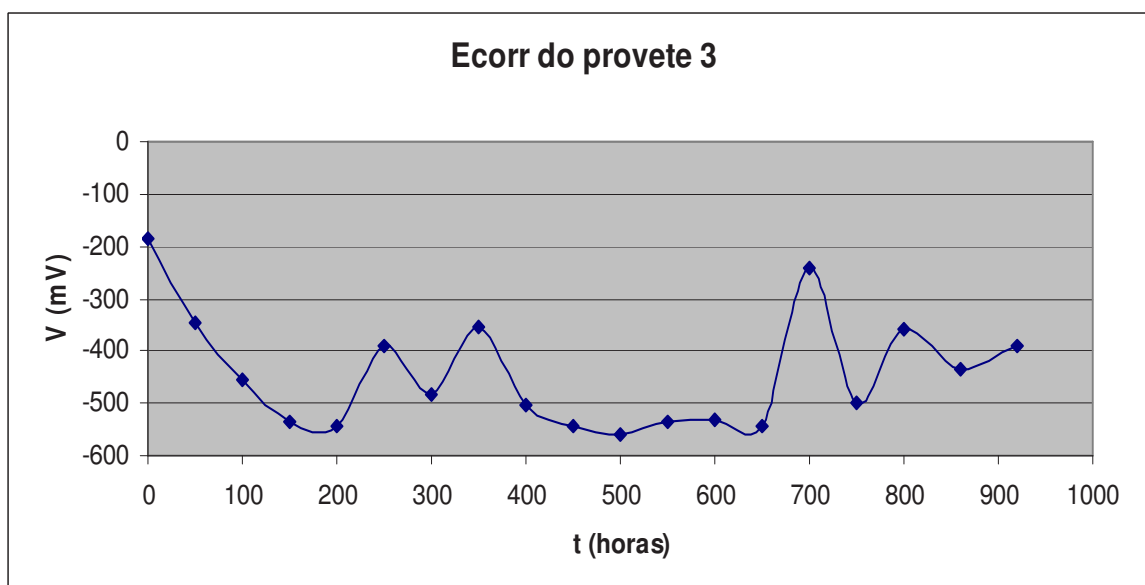


Figura 7.15 - Potencial de corrosão da armadura relativamente à grafite.

Para o provete nº5, também contaminado previamente com cloreto de cálcio e sujeito aos mesmos ciclos de condensação, os resultados obtidos para a velocidade de corrosão instantânea, resistividade do betão e potenciais de corrosão medidos pelo sistema de monitorização Monicorr são apresentados nos gráficos seguintes.

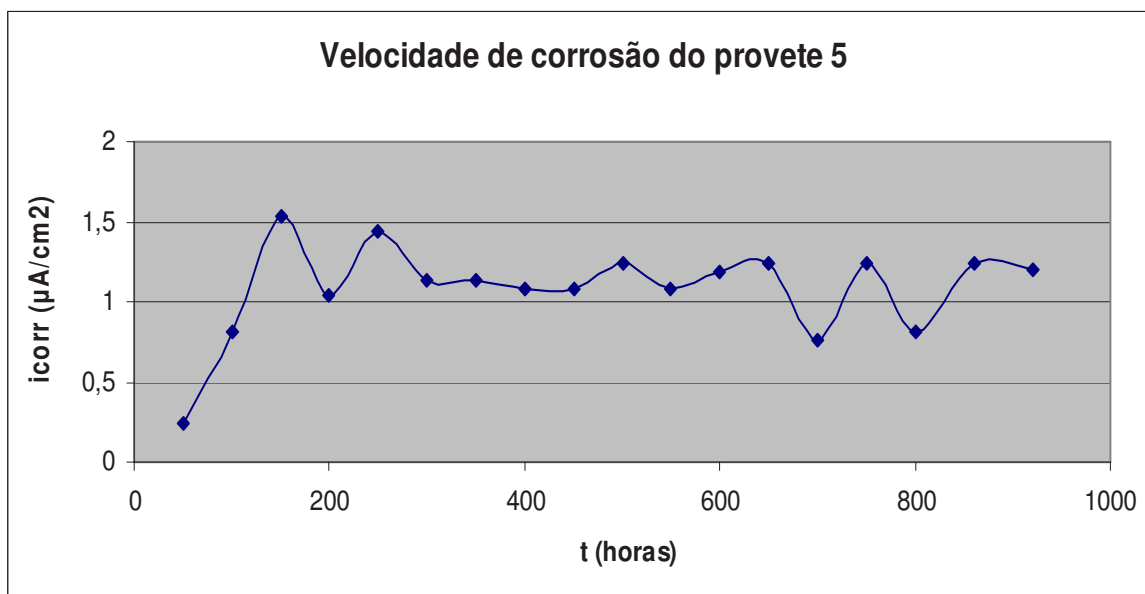


Figura 7.16 - Velocidade de corrosão da armadura no provete nº 5

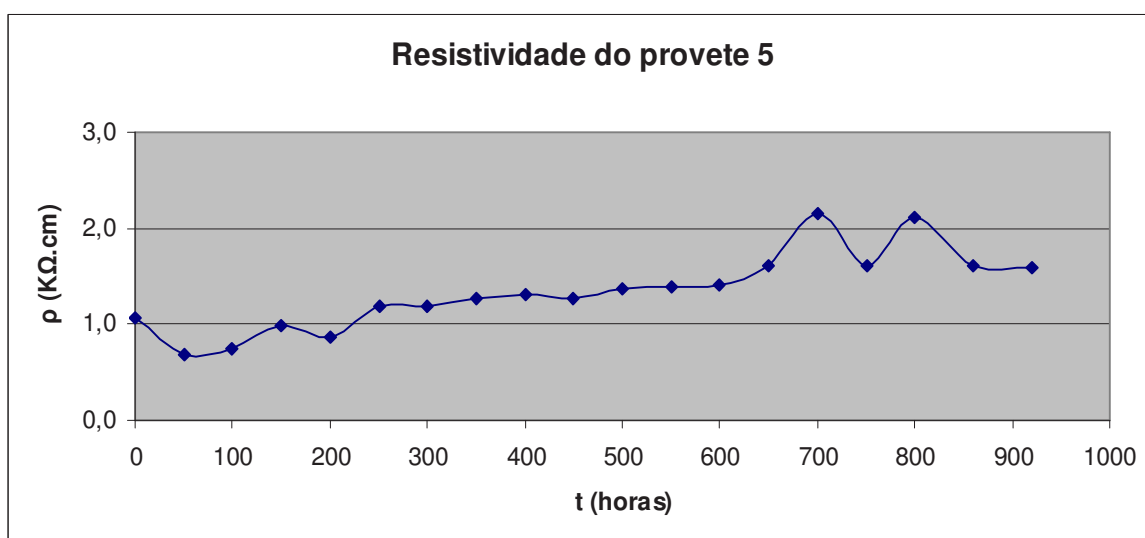


Figura 7.17 - Valores da resistividade do betão para o provete nº 5.

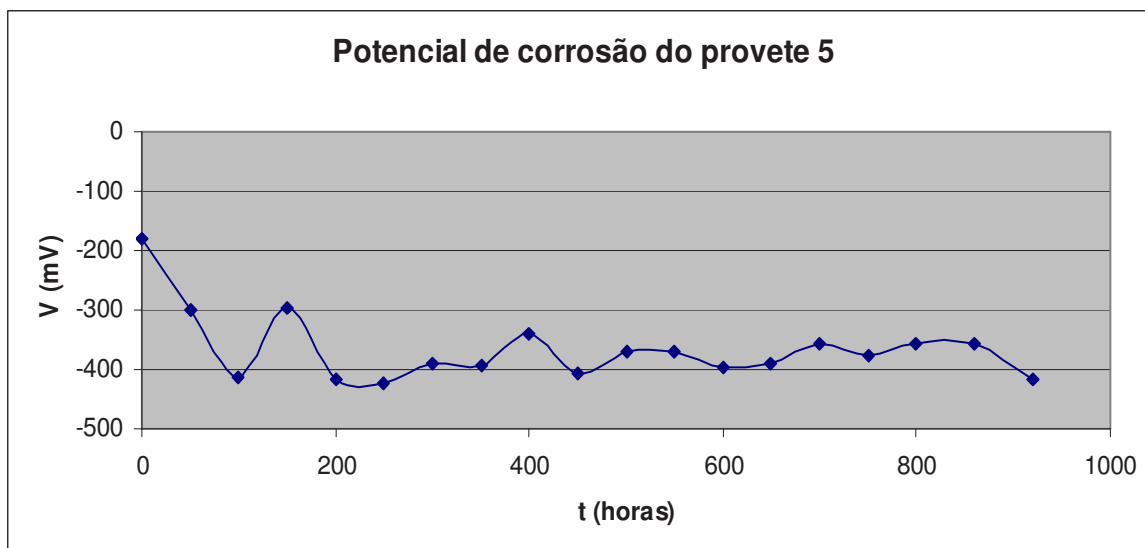


Figura 7.18 - Potencial de corrosão da armadura relativamente à grafite no provete 5.

Como seria de esperar, atendendo à classe do betão deste provete, a velocidade de corrosão instantânea é cerca de 1/3 da velocidade de corrosão do provete anterior com uma resistividade média 3 a 4 vezes superior. Os potenciais de corrosão estão muito próximos do estado considerado como activo, fig. 7.18.

Ao longo de todo o ensaio a velocidade de corrosão instantânea variou entre 0,8 e 1,4 $\mu\text{A}.\text{cm}^2$, para uma resistividade compreendida entre 1 $\text{k}\Omega.\text{cm}$ e 2 $\text{k}\Omega.\text{cm}$. Os potenciais de corrosão estão compreendidos entre -350 mV e -400 mV relativamente à grafite.

As primeiras 100h de ensaio mostram um período de iniciação do processo corrosivo com a diminuição do potencial de corrosão e da resistividade e o consequente aumento da velocidade de corrosão. Entre as 100h e as 650h verifica-se um comportamento quase estacionário destas grandezas, com pequenas variações na resistividade que sobe ligeiramente (cerca de 1,2 $\text{k}\Omega.\text{cm}$), praticamente não afectando a velocidade de corrosão nem provocando variações importantes nos potenciais de corrosão.

A partir das 650h, observa-se claramente a relação entre a resistividade e a velocidade de corrosão instantânea, apesar do potencial se manter praticamente constante. Parece existir por isso uma clara relação entre estas grandezas na caracterização do processo corrosivo.

Valores de velocidades de corrosão médias acima de 1 $\mu\text{A}.\text{cm}^2$, resistividade do betão entre 1 $\text{k}\Omega.\text{cm}$ e 2 $\text{k}\Omega.\text{cm}$ e potenciais no domínio da actividade ou muito próximo da

sua fronteira durante quase 1000h, descrevem também um panorama de corrosividade do betão que se confirma nas fotografias. (ver anexo 3).

Provetes nº4 e nº6

Nas primeiras duas medições efectuadas no provete nº4, obtiveram-se vários resultados com valores fora de escala. Foi verificado, então, que o cabo eléctrico que liga o bloco de sensores ao exterior estava parcialmente seccionado dentro do betão, cortando desta forma os contactos eléctricos da armadura, da sonda ao 1º nível e da pseudo referência de grafite.

Por esta razão optou-se por fazer as medições nas armaduras de aço macio e aço inoxidável montadas exactamente ao lado da sonda Monicorr e com iguais áreas de aço expostas ao meio. A referência utilizada para a medição do potencial de corrosão da armadura foi a de cobre/sulfato de cobre.

O provete nº4, foi construído com um betão 20/25 e contaminado em ciclos alternados de 100h com nevoeiro salino a 50°C. A tabela 7.1, apresenta as percentagens de iões cloretos relativamente à massa de cimento em função da profundidade após as 1000h e 2000h de ensaio. A norma utilizada para a determinação da percentagem de cloretos foi a BS 4550: part 2, 1970 [100].

Da observação da tabela abaixo, verifica-se que ao fim de 1000h de ensaio as percentagens de iões cloreto presentes no betão eram suficientes para desenvolverem o processo corrosivo. Esta classe de betão demonstrou, nas condições deste ensaio, reduzida resistência à penetração de cloretos. Os resultados obtidos são apresentados nos gráficos 7.19 a 7.21.

Tabela 7.1: Percentagem de cloretos determinada em função da profundidade para o provete 4

Profundidade (cm)	% de Cloretos às 1000 h	% de Cloretos às 2000 h
1	0,71	0,92
2	0,57	0,91
3	0,30	0,74

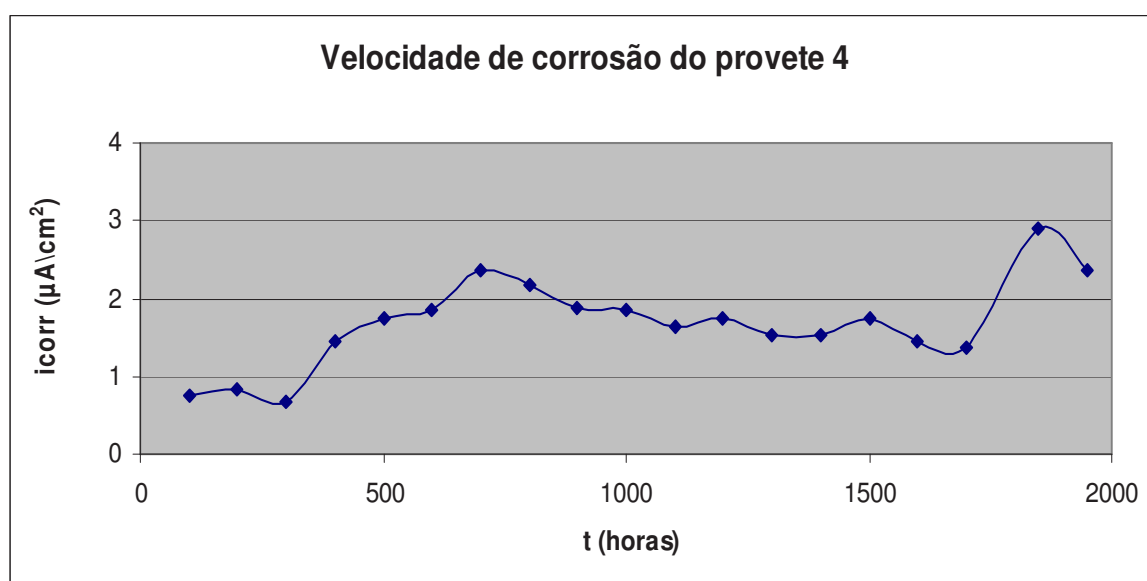


Figura 7.19 - Velocidade de corrosão da armadura no provete nº 4.

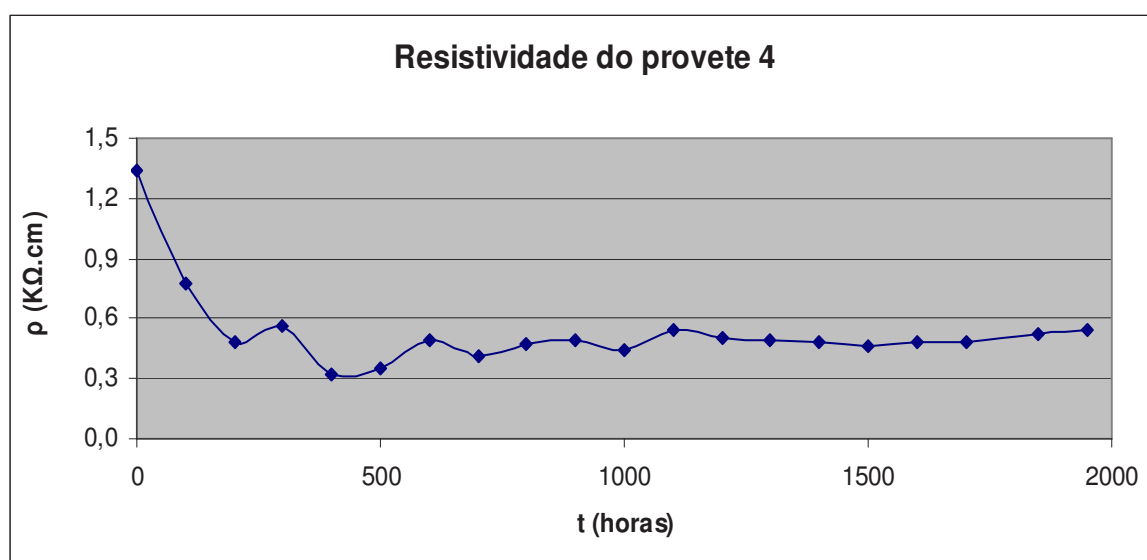


Figura.7.20 - Valores da resistividade do betão para o provete nº 4.

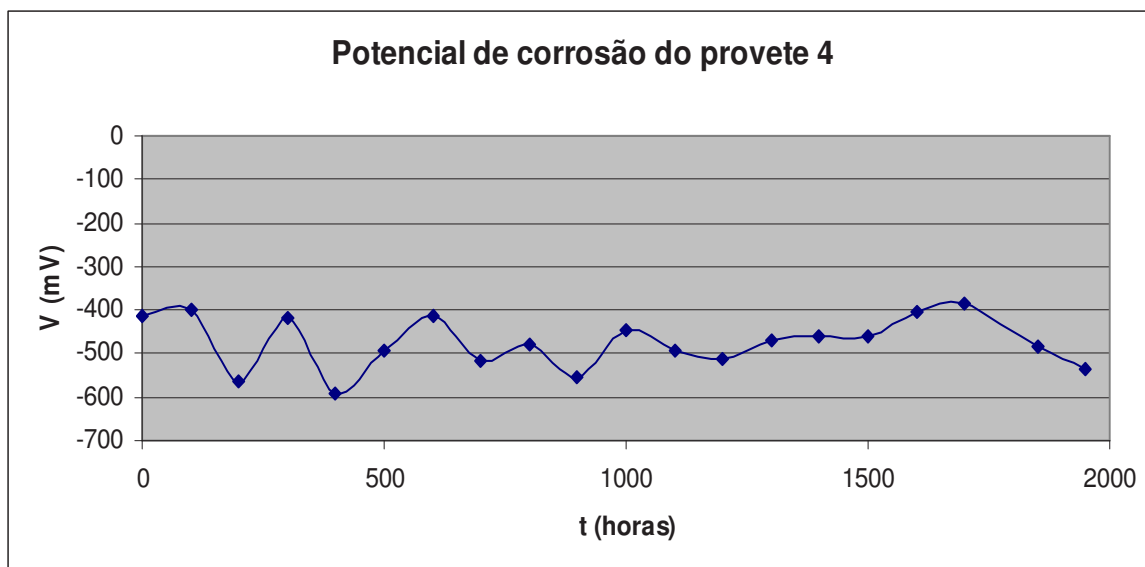


Figura 7.21 - Potencial de corrosão da armadura relativamente ao cobre sulfato de cobre no provete 4, devido ao corte do cabo.

Os resultados parecem indicar também um processo corrosivo bastante desenvolvido e com uma fase de iniciação muito pequena. As velocidades de corrosão estão compreendidas essencialmente entre $1,5 \mu\text{A}.\text{cm}^2$ e $2 \mu\text{A}.\text{cm}^2$. Verifica-se que a resistividade do betão oscila principalmente entre $0,3 \text{ k}\Omega.\text{cm}$ e $0,6 \text{ k}\Omega.\text{cm}$, acompanhando inversamente as variações da velocidade de corrosão. Por outro lado, o potencial de corrosão regista sempre valores na zona de actividade abaixo dos -300 mV relativamente ao cobre/sulfato de cobre (ver anexo 3).

Relativamente ao provete nº6, um B 30/35, sujeito aos mesmos ciclos de nevoeiro salino, apresenta um comportamento bem diferente do provete anterior, e que é descrito pelos gráficos 7.22 a 7.25.

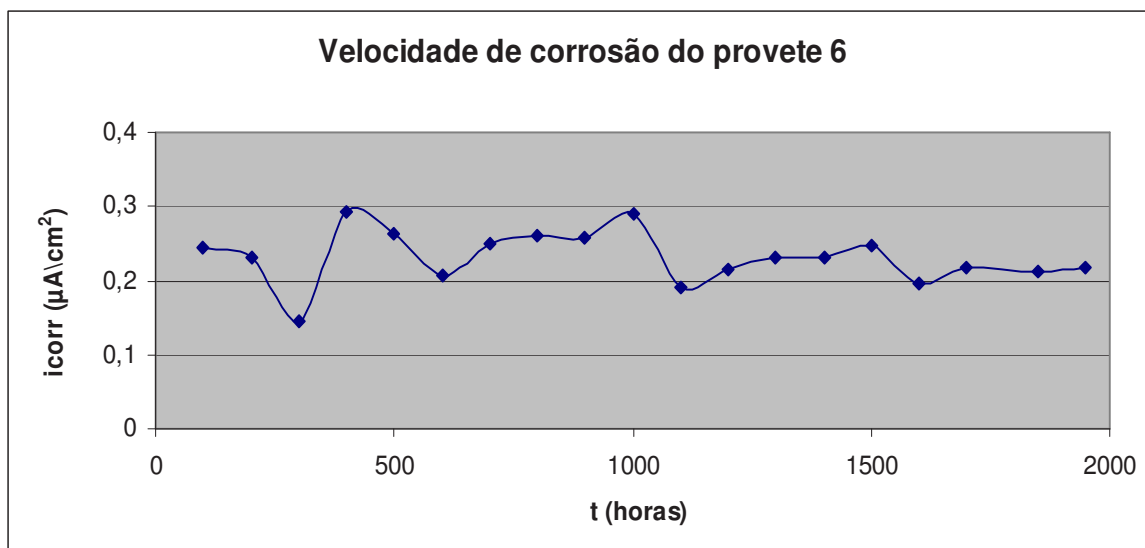


Figura 7.22 - Velocidade de corrosão da armadura no provete nº 6.

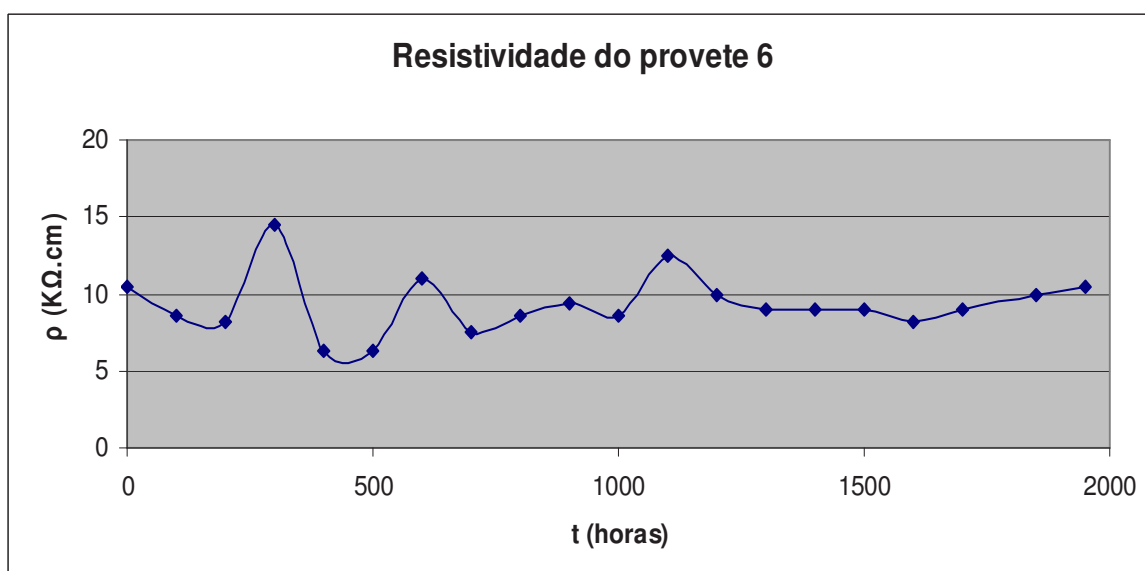


Figura 7.23 - Valores da resistividade do betão para o provete nº 6.

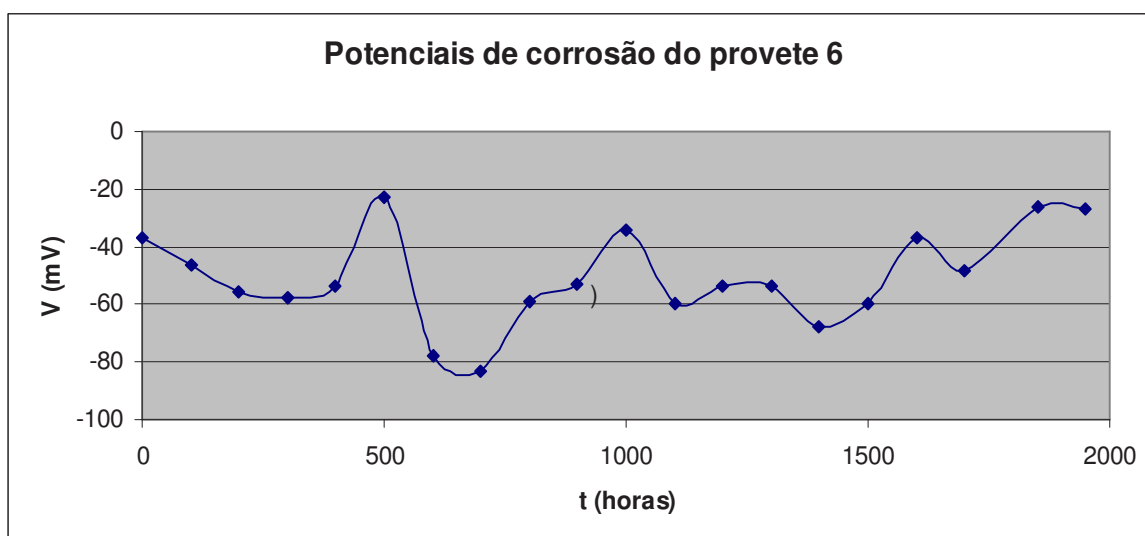


Figura 7.24 - Potencial de corrosão da armadura relativamente à grafite.

A tabela 7.2, apresenta as percentagens de iões cloreto relativamente à massa de cimento em função da profundidade após as 1000h e 2000h de ensaio. A norma utilizada para a determinação da percentagem de cloretos foi a BS 4550: part 2, 1970 [100].

Tabela 7.2: Percentagem de cloretos determinada em função da profundidade no provete 6

Profundidade (cm)	% de Cloretos 1000 h	% de Cloretos 2000 h
1	0,28	0,43
2	0,06	0,07
3	0,03	0,04

Do ponto de vista corrosivo e avaliando os resultados obtidos, tudo parece indicar que as armaduras deste provete não sofreram ainda o efeito do processo corrosivo conforme confirmam as fotografias. (ver anexo 3).

Apesar da percentagem de iões cloreto ser elevada a 1 cm de profundidade, já não o é a 3 cm, o que pode explicar a ausência do processo corrosivo.

A velocidade de corrosão instantânea medida mantém-se ao longo de todo o ensaio entre 0,2 e 0,3 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, o que é indicativo de uma cinética bastante baixa. O comportamento da resistividade do betão acompanha claramente as ligeiras subidas

da velocidade de corrosão com ligeiras descidas da resistividade do betão e, ao contrário, como facilmente se pode comprovar sobrepondo os dois gráficos.

Os valores registados para a resistividade do betão estão compreendidos na maior parte do tempo, entre 8 K Ω .cm e 12 K Ω .cm.

Relativamente aos potenciais de corrosão da armadura, os valores medidos indicam com segurança o estado de passividade já que se encontram claramente acima dos -400 mV relativamente à grafite.

7.6 Pseudo referências

7.6.1 Grafite dopada em solução aquosa de hidróxido de cálcio saturada

Os gráficos das figuras 7.25 a 7.27 representam a variação do potencial relativamente ao eléctrodo de calomelanos numa solução de Ca(OH)₂ saturada, de cinco pseudo referências de grafite dopada com colector de cobre durante 700 dias. É também apresentada a variação do potencial do eléctrodo de óxido de manganês/manganês relativamente ao eléctrodo de calomelanos, para se poder ter uma ideia da estabilidade dos eléctrodos de grafite dopada quando comparados com um eléctrodo muito utilizado na medição de potenciais de corrosão no betão armado.

Os eléctrodos gCu 0,75, nº 1, 2, 3, 4 e 5 foram construídos misturando grafite com cimento nas percentagens de 75%, relativamente à massa de cimento. Os eléctrodos gCu 0,50, nº 1, 2, 3 e 5, foram construídos, misturando grafite com cimento na percentagem de 50%, relativamente à massa de cimento, e o eléctrodo gCu 0,3 foi construído misturando grafite com cimento numa percentagem de 30%. O pH da solução de hidróxido de cálcio foi mantido entre 12,9 e 13,2 e a temperatura variou entre 10°C e 23°C durante o ensaio.

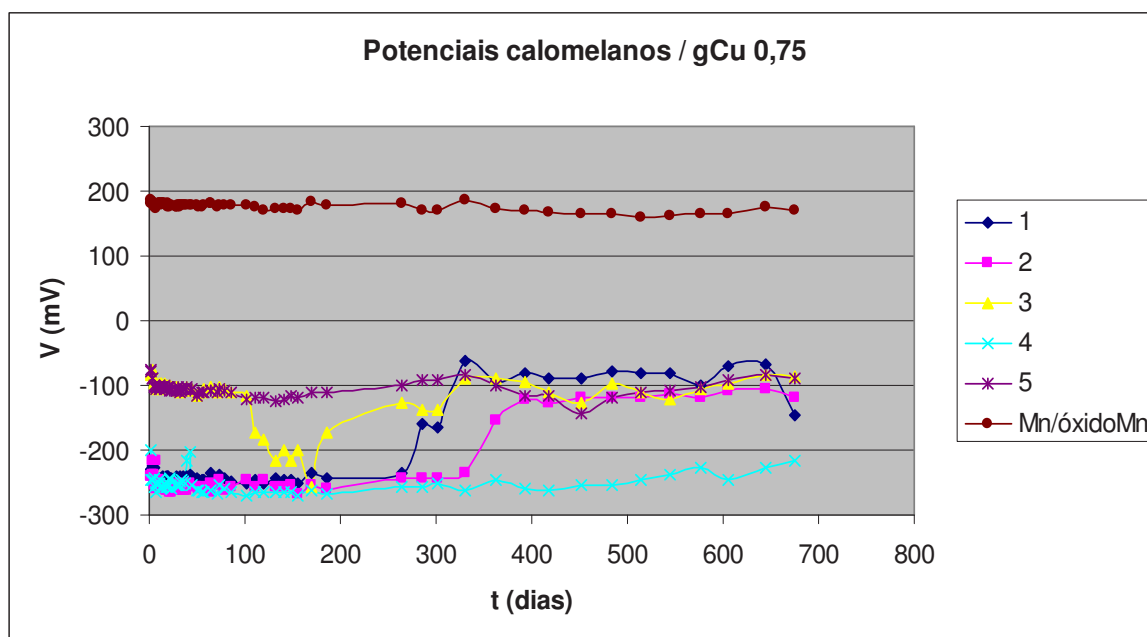


Figura 7.25 - Variação do potencial dos cinco gcu 0,75 relativamente ao calomelanos na solução aquosa de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturada.

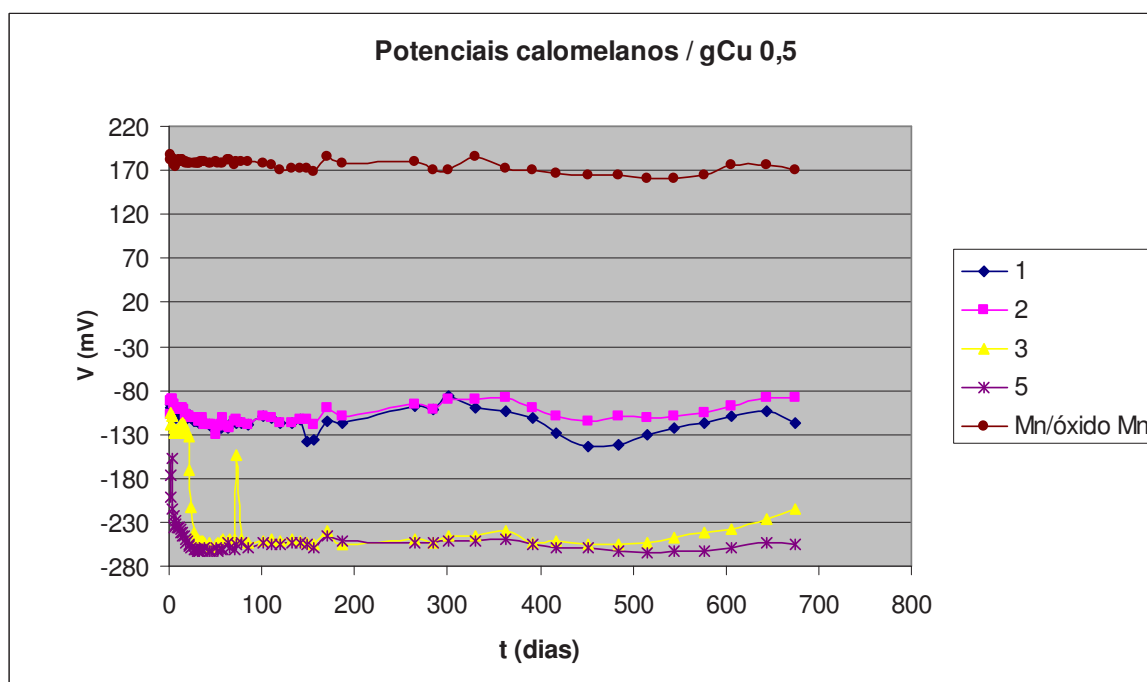


Figura 7.26 - Variação do potencial dos quatro gcu 0,5 relativamente ao calomelanos na solução aquosa de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturada.

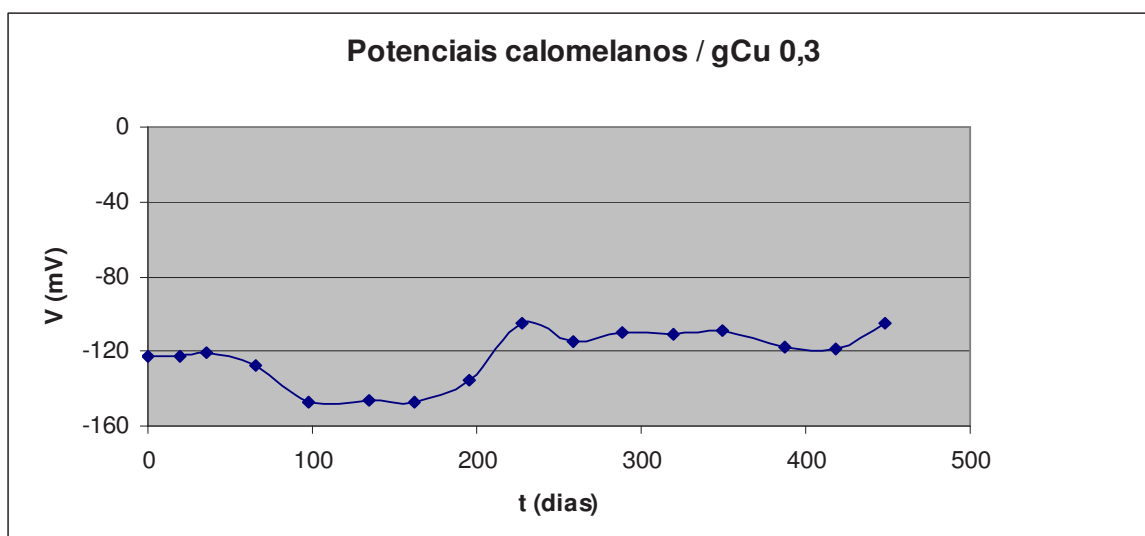


Figura 7.27 - Variação do potencial do eléctrodo gCu 0,3 relativamente ao calomelanos na solução aquosa de Ca(OH)_2 saturada.

Os gráficos indicam claramente a existência de patamares característicos para os valores de potencial medidos relativamente ao eléctrodo de calomelanos para estes eléctrodos de grafite dopada. Nos eléctrodos gCu 0,75, o potencial varia em torno de -100 mV, ou pelo menos, evolui para esse valor a partir dos 250 dias, que é praticamente o mesmo que acontece com o eléctrodo gCu 0,3.

Para os eléctrodos gCu 0,5, o potencial varia em torno de -100 mV, (valores para dois eléctrodos), e em torno dos -250 mV, para os outros dois eléctrodos. É possível que a compactação da mistura de cimento com a grafite dentro do molde tenha influência nos valores do potencial, explicando desta forma estes dois patamares a diferentes potenciais.

O gráfico 7.28 apresenta também as variações, ao longo de 700 dias, dos valores do potencial relativamente ao eléctrodo de calomelanos numa solução de Ca(OH)_2 saturada, para outras composições do eléctrodo de grafite dopada. Para isso foram construídas três pseudo referências (nº 1, 2 e 3) com uma percentagem de 33% de grafite relativamente à massa de cimento e utilizaram-se colectores de aço inoxidável 304. O pH da solução de hidróxido de cálcio variou entre 12,9 e 13,2 e a temperatura entre 10°C e 23 °C. Os valores dos potenciais destes três eléctrodos oscilam em torno de -68 mV relativamente ao eléctrodo de calomelanos.

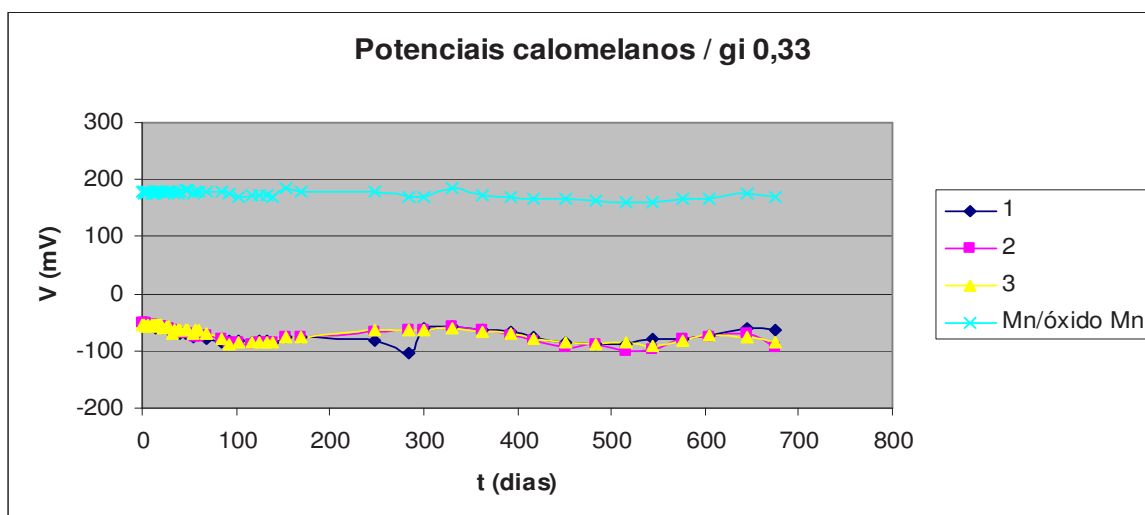


Figura 7.28 - Variação do potencial dos gi 0,33 relativamente ao calomelanos na solução aquosa de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturada.

Os gráficos das figuras 7.29 e 7.30 representam as variações dos valores do potencial relativamente ao eléctrodo de calomelanos numa solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturada de outras quatro pseudo referências construídas com uma percentagem de 30% de grafite relativamente à massa de cimento, ao longo de 450 dias. Os colectores utilizados foram respectivamente aço inoxidável 304, eléctrodos nº 8 e 9, e grafite, eléctrodos nº 11 e 12. A variação do pH da solução foi a mesma dos ensaios anteriores. Os valores dos potenciais dos eléctrodos gi 0,30 e gg 0,30 oscilam respectivamente em torno dos -53 mV e -87 mV relativamente ao calomelanos.

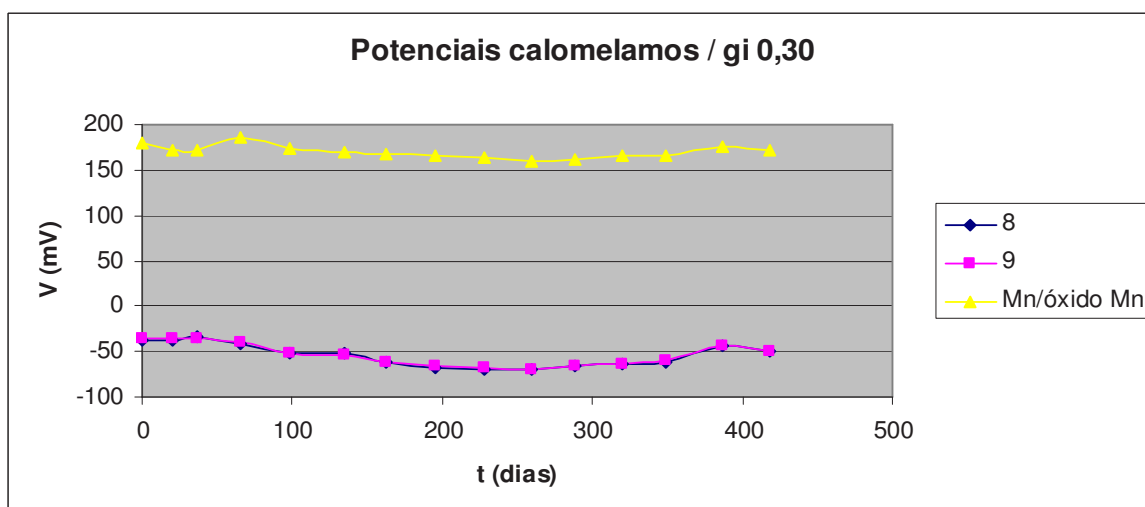


Figura 7.29 - Variação do potencial dos gi 0,30 relativamente ao calomelanos numa solução aquosa de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturada.

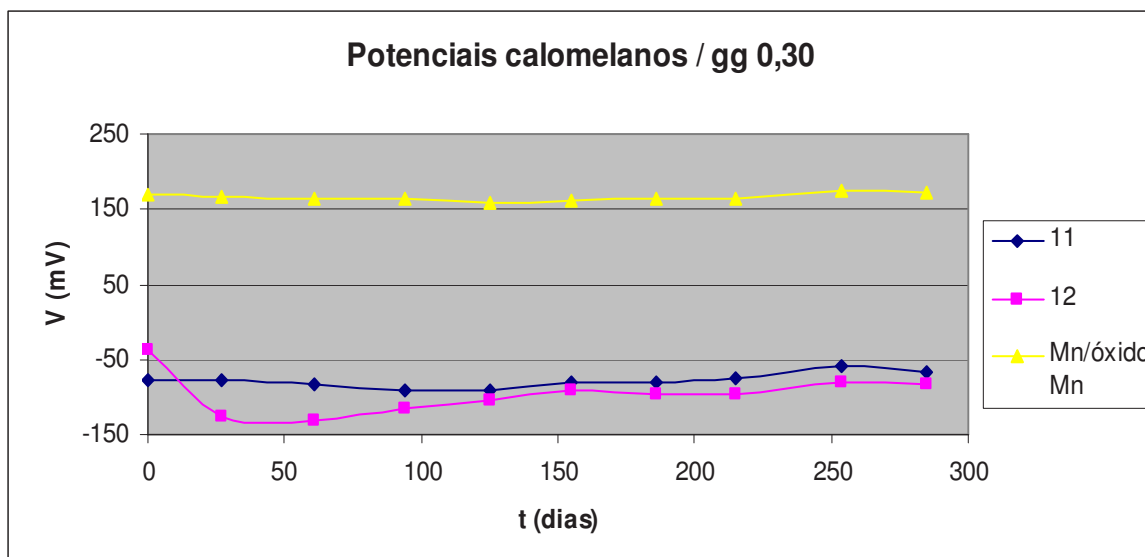


Figura 7.30 - Variação do potencial dos gg 0,30 relativamente ao calomelanos numa solução aquosa de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturada.

Os gráficos das figuras 7.31, 7.32 e 7.33 apresentam a variação do potencial em função da temperatura da solução ao longo do tempo, para as pseudo referências gi 0,33, gi 0,3 e gg 0,3. Observa-se que a ligeiros aumentos da temperatura da solução correspondem pequenas diminuições do potencial das pseudo referências relativamente ao eléctrodo de calomelanos.

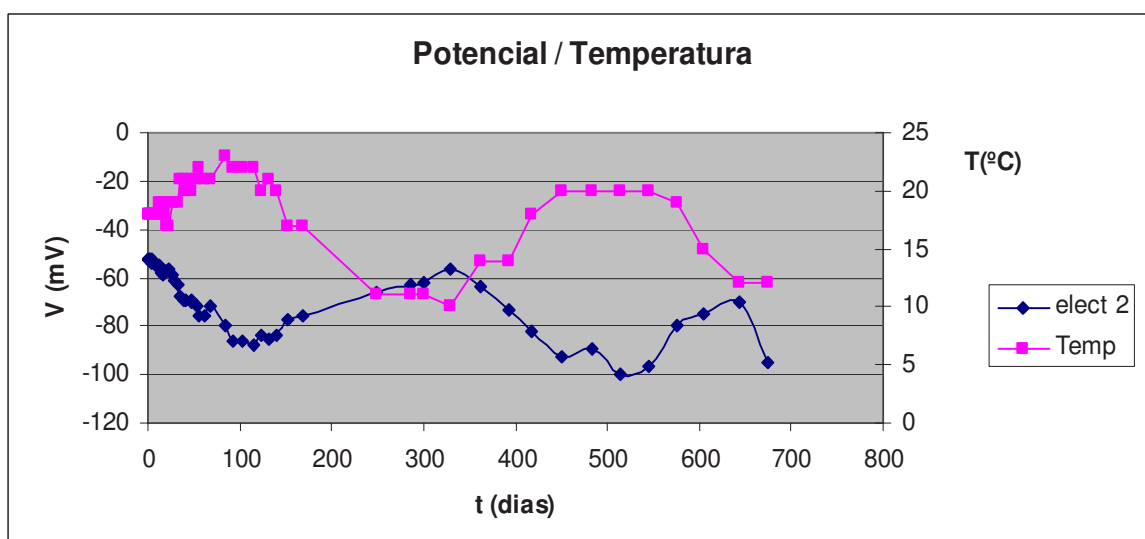


Figura 7.31 - Comportamento do potencial do eléctrodo n°2 gi 0,33 em função da temperatura da solução ao longo do tempo.

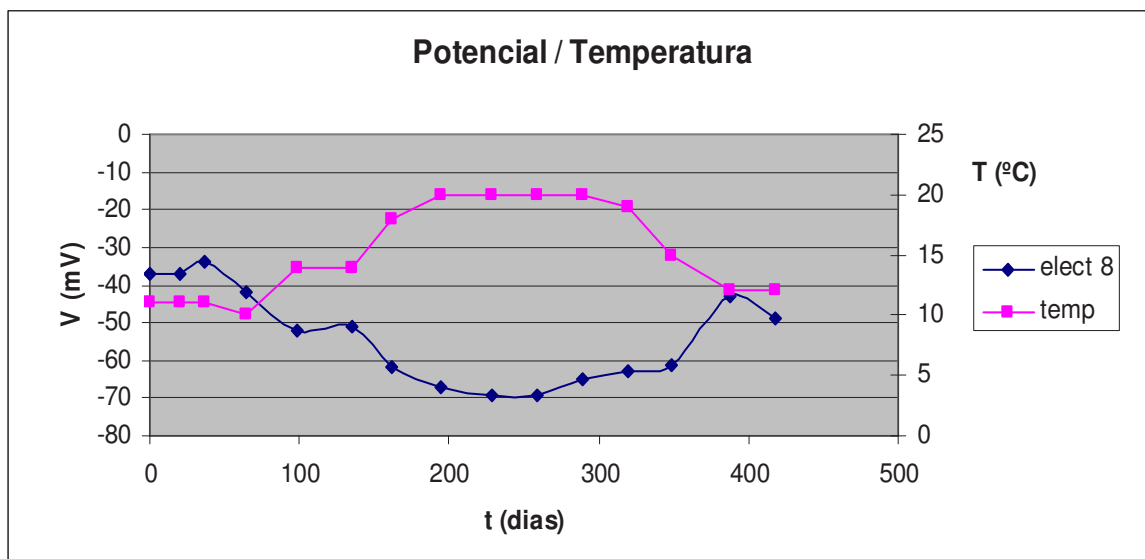


Figura 7.32 - Comportamento do potencial do eléctrodo nº8 gi 0,30 em função da temperatura da solução ao longo do tempo.

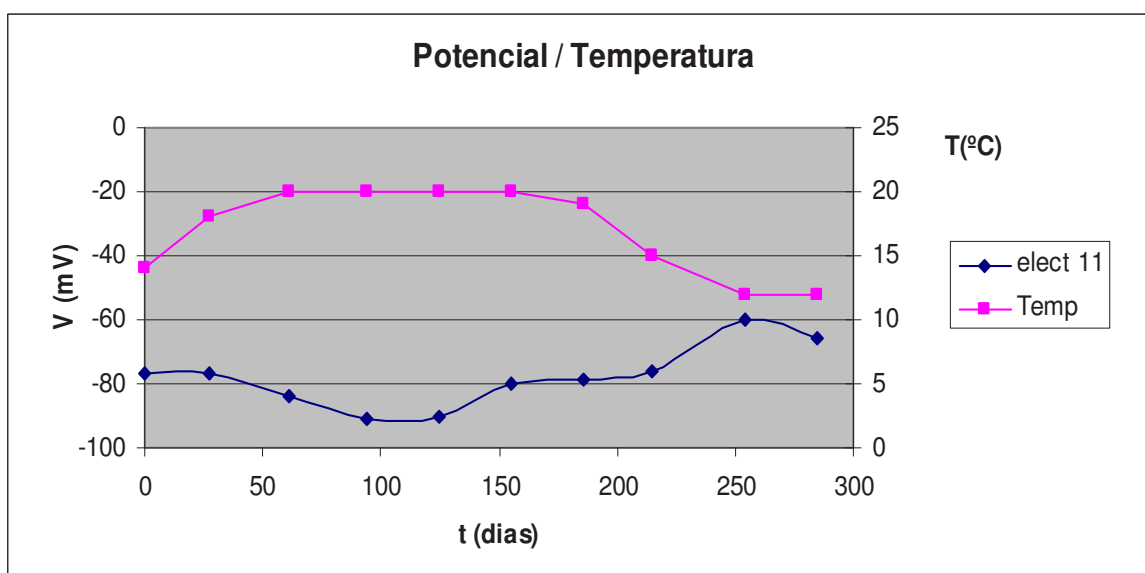


Figura 7.33 - Comportamento do potencial do eléctrodo nº11 gg 0,30 em função da temperatura da solução ao longo do tempo.

A tabela 7.3, mostra os intervalos de variação do potencial relativamente ao calomelanos das pseudo referências mais estáveis construídas com diferentes percentagens de grafite e diferentes colectores, na solução de hidróxido de cálcio saturada.

Tabela 7.3 :Variação dos potenciais dos eléctrodos relativamente ao calomelanos

Tipo/Eléctrodo	V mínimo (mV)	V máximo(mV)	Variação (mV)	t (dias)
gCu 0,75	-270	-201	69	700
gCu 0,50	-130	-88	42	700
gCu 0,30	-147	-105	42	700
gi 0,33	-90	-53	37	700
gi 0,30	-69	-35	34	420
gg 0,30	-91	-60	31	285
Mn/óxidoMn	160	186	26	700

O comportamento mais estável das pseudo referências parece aumentar com a diminuição da percentagem de grafite relativamente à massa de cimento. O material do colector parece também ter influência na estabilidade das pseudo referências, onde o aço inoxidável e a grafite demonstram melhor desempenho que o cobre.

De referir que a estabilidade destes eléctrodos, nomeadamente os gi 0,33; gi 0,30 e gg 0,30 na solução aquosa de hidróxido de cálcio saturada é bastante razoável e muito próxima da demonstrada pela referência de óxido de manganês/manganês nas mesmas condições.

7.6.2 Grafite dopada em betão contaminado com cloreto de sódio

Os gráficos das figuras 7.34 e 7.35 apresentam os resultados dos potenciais de corrosão das armaduras do provete nº 3 (20/25; contaminação tipo B), a dois níveis de profundidade diferentes (2cm e 4cm), relativamente a várias referências. Dentro do betão foram colocados os eléctrodos gi 0,3, gg 0,3 e cobre/sulfato de cobre. Exteriormente o potencial da armadura foi medido relativamente à referência de cobre/sulfato de cobre.

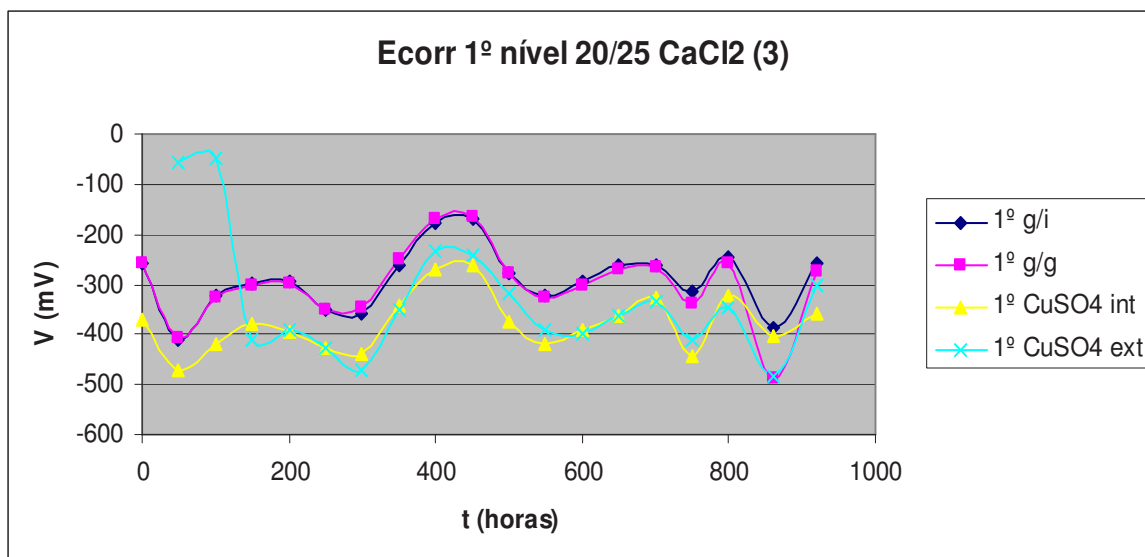


Figura 7.34 - Valores dos potenciais de corrosão no 1º nível do provete 3 relativamente às várias referências.

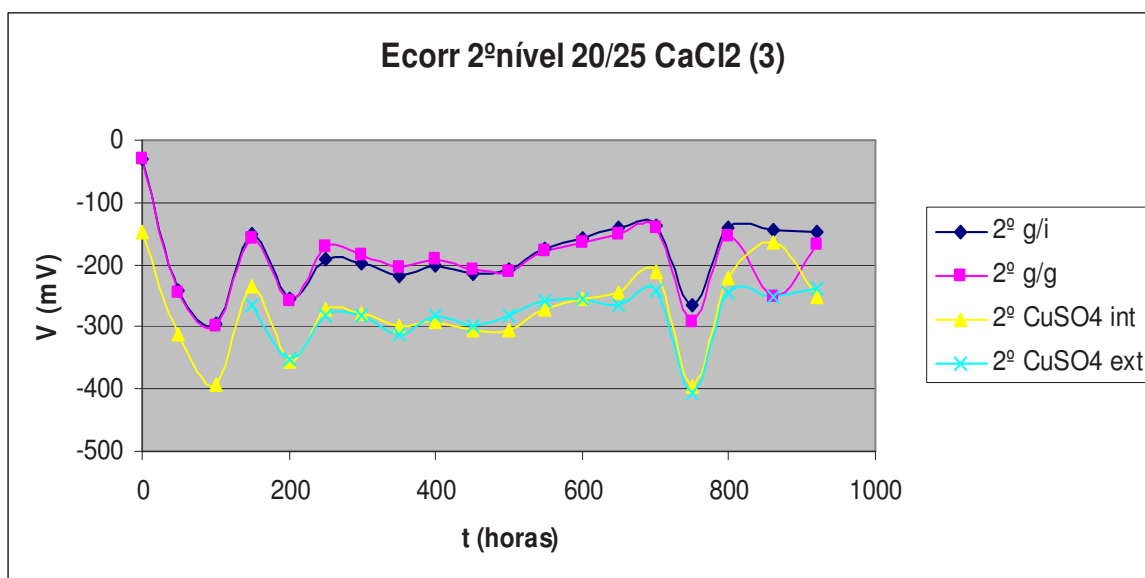


Figura 7.35 - Valores dos potenciais de corrosão no 2º nível do provete 3 relativamente às várias referências.

Quer no 1º nível a 2cm de profundidade, quer no 2º nível a 4cm da superfície do provete, observa-se que a evolução das quatro "referências" é praticamente idêntica. Verifica-se também que os potenciais medidos por uma referência exterior são praticamente iguais aos valores dos potenciais de corrosão das armaduras medidos interiormente com o mesmo tipo de referência. Não há, por isso, diferenças importantes entre a medição do potencial de corrosão feita por um eléctrodo de

referência interior e exterior neste betão contaminado inicialmente com cloreto de cálcio durante a amassadura.

As duas pseudo referências de grafite dopada apresentaram também um comportamento muito semelhante ao longo de todo o ensaio, registando valores cerca de 100 mV mais positivos que os registados com os eléctrodos de cobre/sulfato de cobre.

Os gráficos das figuras 7.36 e 7.37 apresentam os resultados da medição do potencial de corrosão da armadura no provete nº 4, (20/25; contaminação tipo A), também a dois níveis de profundidade diferentes relativamente às pseudo referências gi 0,3; gg 0,3; e às de referências de cobre/sulfato de cobre interior e exterior.

Os resultados parecem indicar que as sondas colocadas mais próximas da superfície do provete apresentam potenciais de corrosão ligeiramente mais negativos desde o início da contaminação. Este comportamento é mais evidente nas medições feitas relativamente às referências colocadas dentro do betão.

Verificam-se também diferenças entre os valores dos potenciais de corrosão das sondas quando a medição é feita exteriormente ou interiormente. Os valores medidos pelo eléctrodo colocado à superfície do provete são sempre mais negativos do que os medidos dentro do betão para o mesmo tipo de eléctrodo.

À medida que a contaminação com cloretos avança os potenciais de corrosão medidos pelos dois eléctrodos de cobre/sulfato de cobre parecem aproximar-se.

Este ensaio demonstra que para um betão que esteja a ser contaminado gradualmente por sais de cloretos as medidas dos potenciais de corrosão das armaduras têm valores distintos para o caso da medida ser feita com recurso a um eléctrodo colocado na superfície do betão, ou quando esse mesmo eléctrodo está embebido na estrutura. A contaminação da camada de recobrimento parece por isso influenciar a medição do potencial. Refira-se também que os comportamentos dos potenciais de corrosão medidos ao longo do ensaio pelas referências de cobre/sulfato de cobre apresentam, de uma forma geral, uma evolução semelhante aos medidos com as pseudo referências de grafite dopada nos provetes de betão ensaiados.

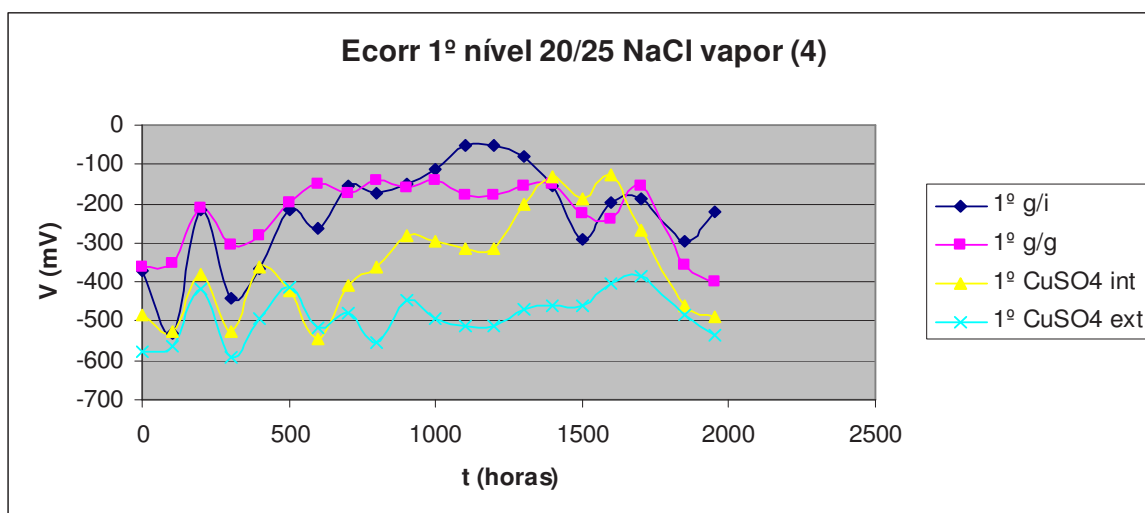


Figura 7.36 - Valores dos potenciais de corrosão no 1º nível do provete 4 relativamente às várias referências.

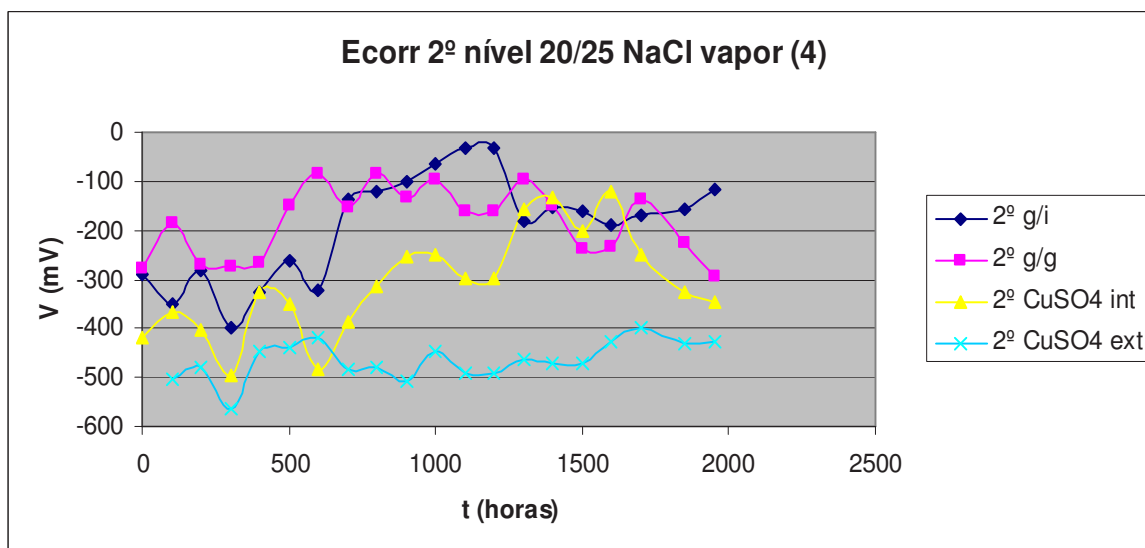


Figura 7.37 - Valores dos potenciais de corrosão no 2º nível do provete 4 relativamente às várias referências.

Os gráficos das figuras 7.38 e 7.39, apresentam os resultados dos potenciais de corrosão das armaduras do provete nº 5 (30/35; contaminação tipo B), também a dois níveis de profundidade diferentes relativamente à pseudoreferência gi 0,3; e às referências de cobre/sulfato de cobre interior e exterior.

Confirmando o observado no provete nº3, verifica-se que o comportamento dos potenciais medidos pelos três eléctrodos é claramente semelhante. No entanto, neste betão 30/35 de classe superior podem-se facilmente distinguir os valores dos

potenciais de corrosão medidos exteriormente relativamente aos medidos no interior do betão, contrariamente ao que acontecia no betão de classe B 20/25.

Ao 1º nível de profundidade, os valores medidos para os potenciais de corrosão das armaduras relativamente ao eléctrodo gi 0,3 são em média 100 mV mais positivos do que os medidos pelo cobre sulfato de cobre exteriormente e, cerca de +50 mV para os medidos com a referência de cobre/sulfato de cobre embebida no betão.

Ao 2º nível de profundidade este tipo de comportamento dos eléctrodos de grafite relativamente às referências de cobre/sulfato de cobre parece manter-se, mas não de uma forma tão evidente como no 1º nível.

Os valores dos potenciais de corrosão medidos no 2º nível neste betão são sempre mais negativos do que aqueles medidos no 1º nível, contrariamente ao que acontecia no provete nº3. Tal poderá ser explicado pela diminuição mais acentuada de oxigénio livre em função da profundidade, ou até pela menor contaminação de sais de cloretos ao longo da camada de recobrimento neste provete, atendendo às melhores características físicas e químicas deste betão quando comparadas com as do provete nº 3.

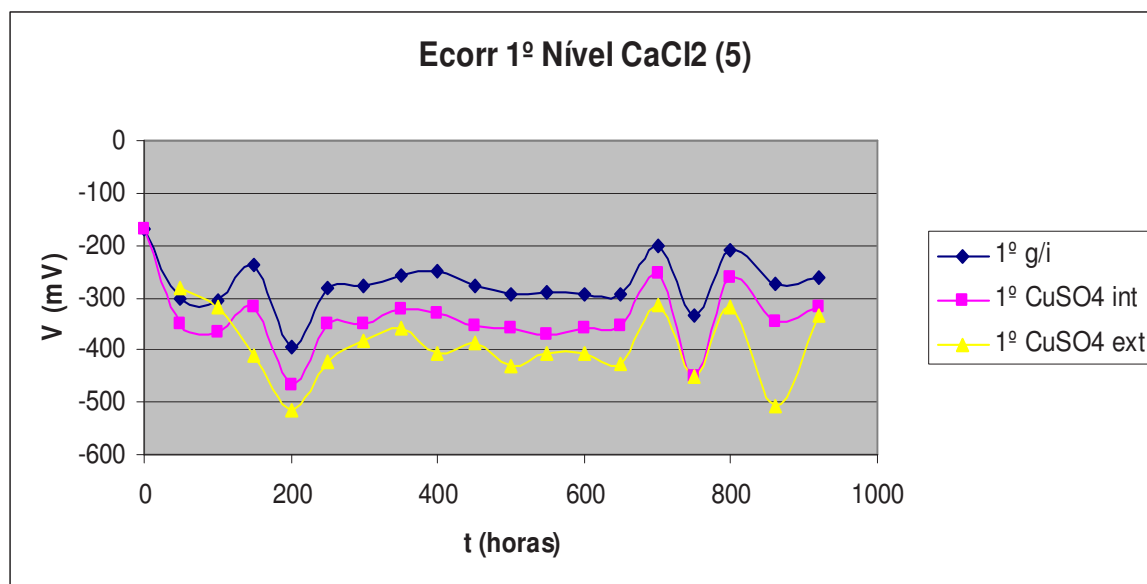


Figura 7.38 - Valores dos potenciais de corrosão no 1º nível do provete 5 relativamente às várias referências.

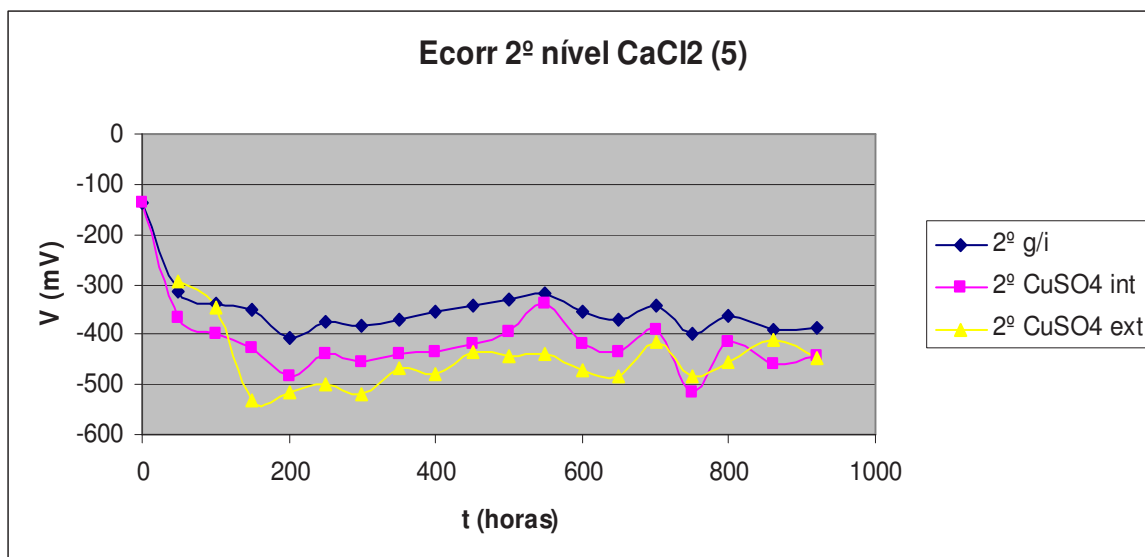


Figura 7.39 - Valores dos potenciais de corrosão no 2º nível do provete 5 relativamente às várias referências.

Os gráficos das figuras 7.40 e 7.41 apresentam os resultados dos potenciais de corrosão das armaduras do provete nº 6 (30/35; contaminação tipo A), também a dois níveis de profundidade diferentes relativamente às pseudoreferências gi 0,3; e às referências de cobre/sulfato de cobre interior e exterior ao longo de 2000h de contaminação.

Os gráficos parecem demonstrar que o comportamento dos eléctrodos é essencialmente o mesmo, pelo menos durante 1600h de contaminação. Os valores obtidos para os potenciais de corrosão do 1º e 2º nível de profundidade são muito semelhantes para os dois eléctrodos, o que pode ser explicado pela elevada qualidade do betão o que lhe permite resistir à contaminação dos iões cloreto.

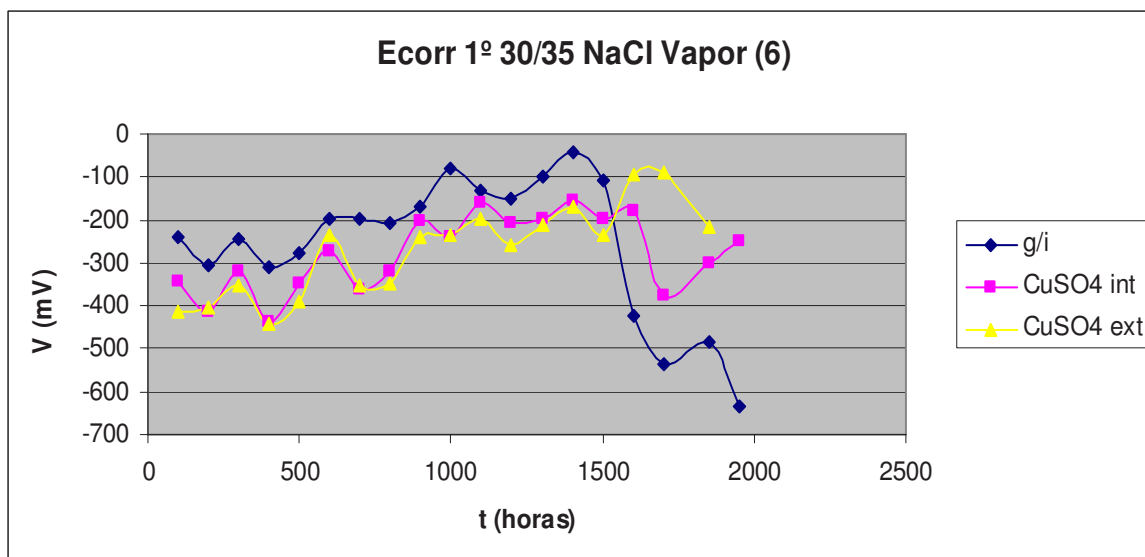


Figura 7.40 - Valores dos potenciais de corrosão no 1º nível do provete 6 relativamente às várias referências.

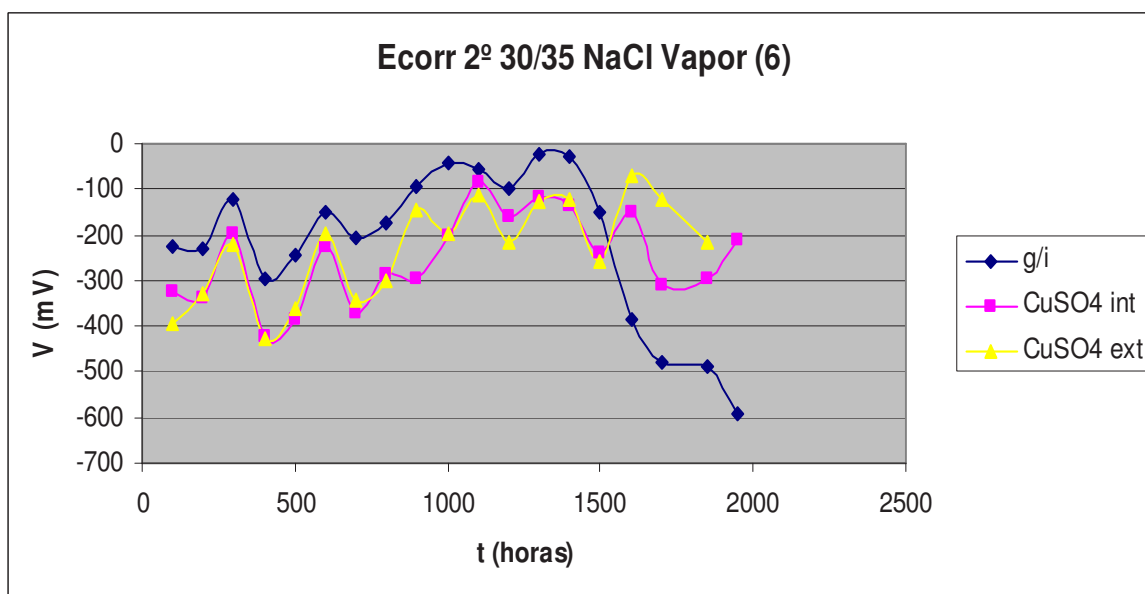


Figura 7.41 - Valores dos potenciais de corrosão no 2º nível do provete 6 relativamente às várias referências.

7.6.3 Curvas de polarização dos eléctrodos gi 0,3 em diferentes condições

Para se estudar melhor o comportamento dos eléctrodos gi 0,3, foram realizadas várias curvas de polarização nas condições definidas pela tabela 6.7. As figuras 7.42 a 7.45, apresentam os resultados das curvas de polarização obtidas com as soluções com pH=12 e pH=13, a 0,01M e 0,001M em ião cloreto, na ausência de oxigénio.

A velocidade de polarização para todas as curvas obtidas foi de 5mV/s, à temperatura ambiente. O tempo de repouso entre cada polarização foi de uma hora e os potenciais foram medidos relativamente ao eléctrodo de referência de prata/cloreto de prata.

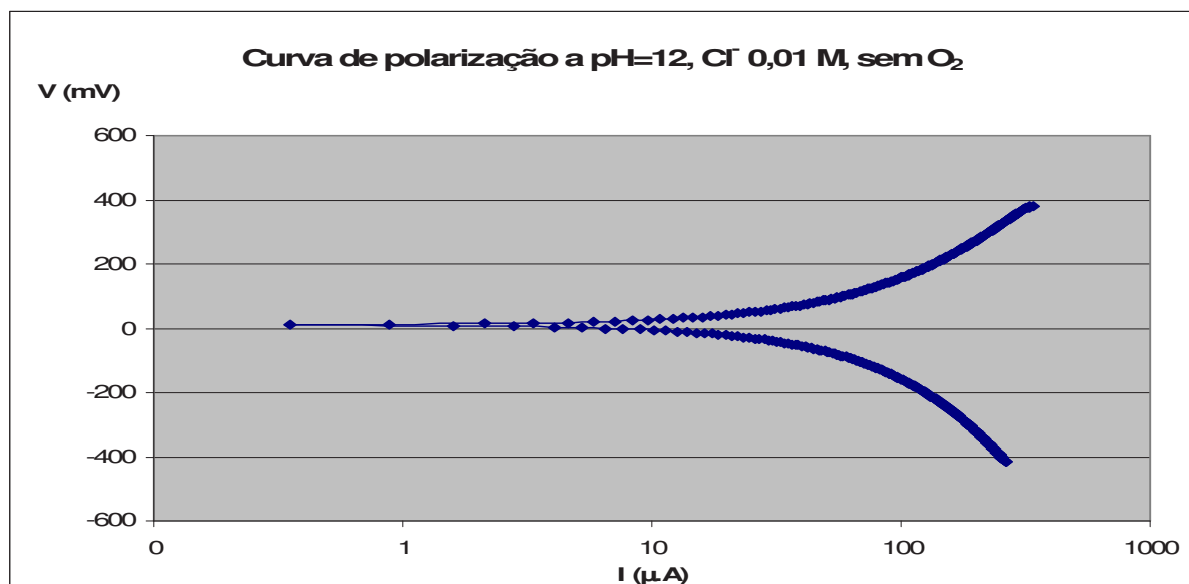


Figura 7.42 - Curva de polarização do eléctrodo gi 0,3, na ausência de oxigénio, na solução 0,01 molar de ião cloreto, a pH=12.

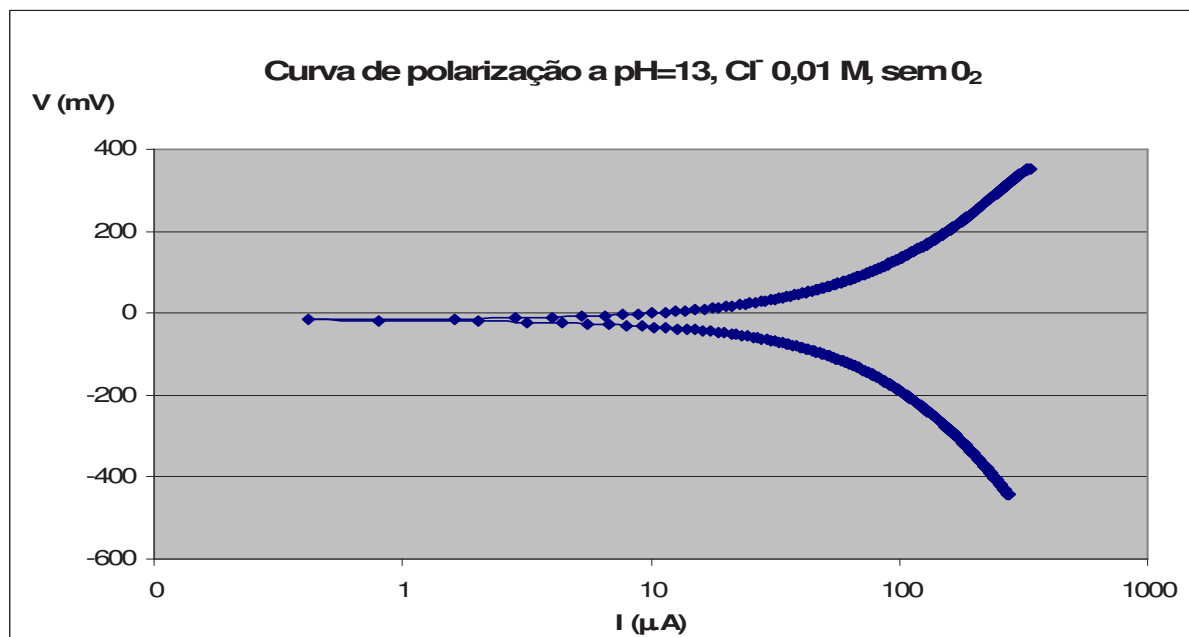


Figura 7.43 - Curva de polarização do eléctrodo gi 0,3, na ausência de oxigénio, na solução 0,01 molar de ião cloreto, a pH=13.

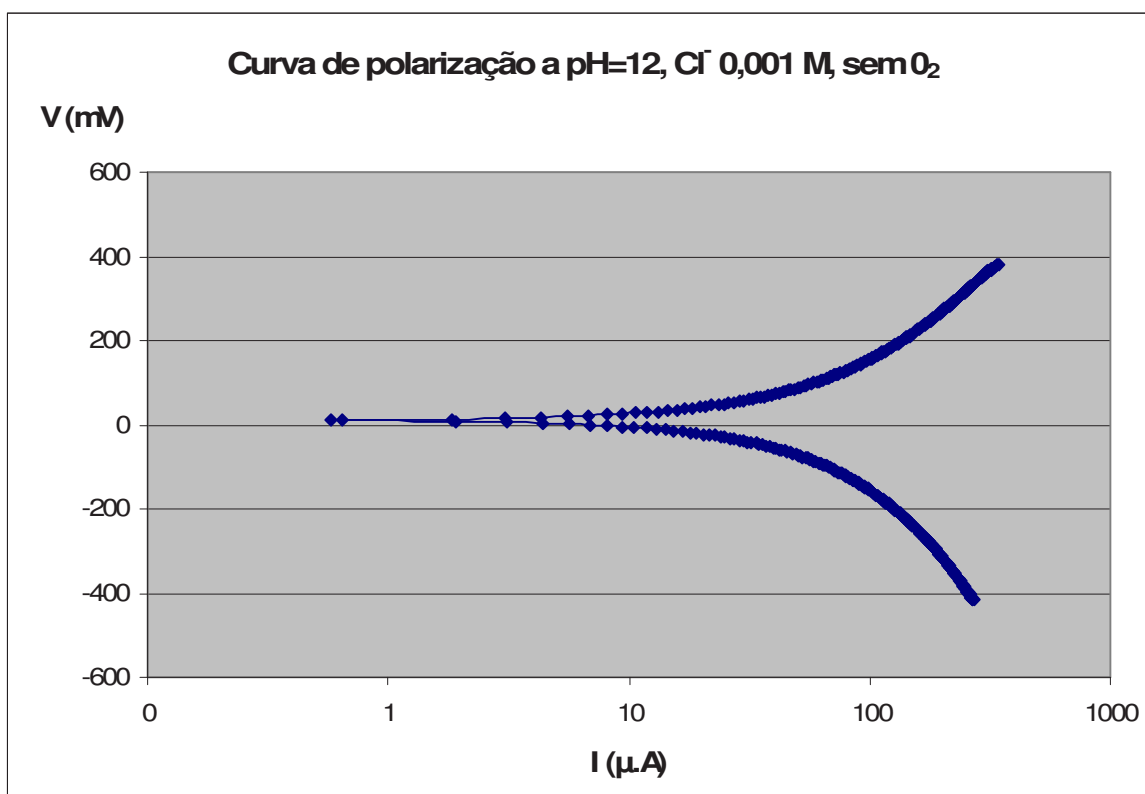


Figura 7.44 - Curva de polarização do eléctrodo gi 0,3, na ausência de oxigénio, na solução 0,001 molar de ião cloreto, a pH=12.

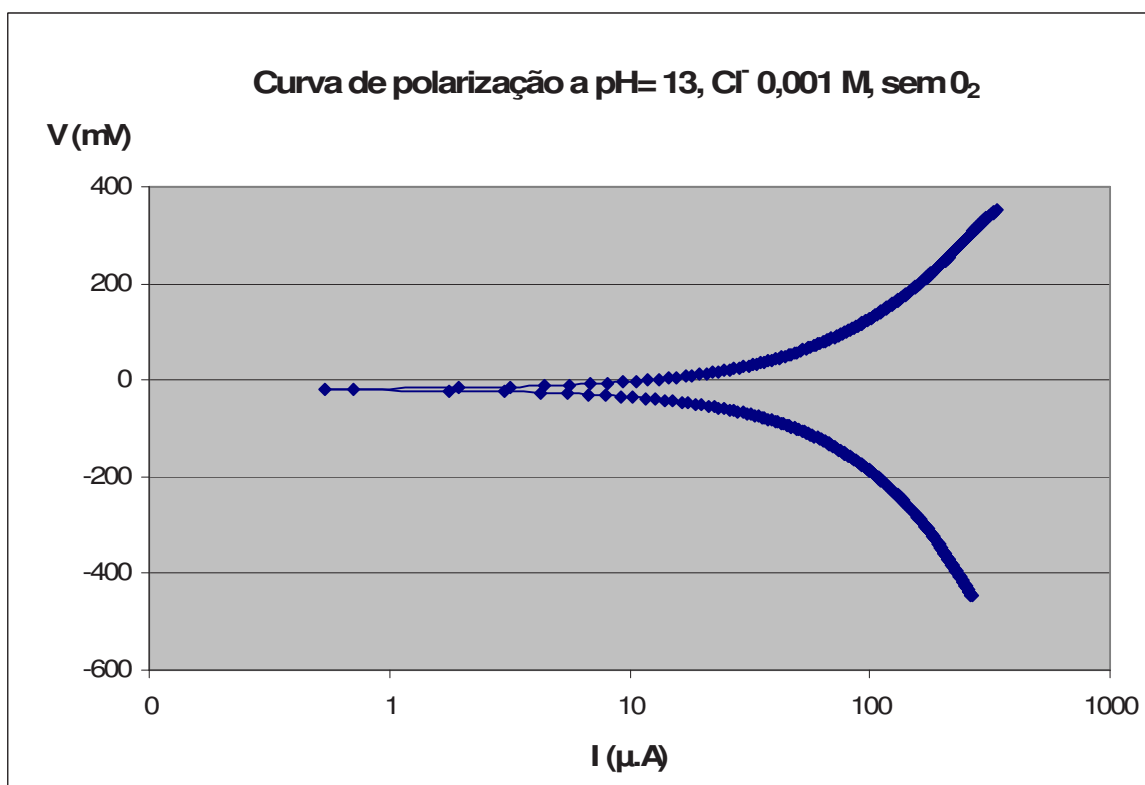


Figura 7.45 - Curva de polarização do eléctrodo gi 0,3, na ausência de oxigénio, na solução 0,001 molar de ião cloreto, a pH=13.

A tabela 7.4 indica os valores obtidos para E_{corr} nas curvas de polarização obtidas com este eléctrodo de área $23,6 \text{ cm}^2$, nas condições atrás definidas. Foram, também determinadas as inclinações das zonas anódica e catódica com comportamento linear das curvas de polarização.

Tabela 7.4: Resultados das curvas de polarização do eléctrodo gi 0,3 sem oxigénio

[Cl ⁻]	E_{corr} (mV) Ag/AgCl		Inclinação catódica	Inclinação anódica	Inclinação catódica	Inclinação anódica
	pH=12	pH=13	pH= 12	pH= 12	pH= 13	pH= 13
0,01 M	10	-16	1,6	-1,6	1,6	-1,7
0,001 M	11	-19	1,6	-1,6	1,6	-1,6

Conforme se percebe da tabela acima, os valores de E_{corr} para pH=12 e pH =13, na ausência de oxigénio, são muito pouco influenciados pela concentração de ião cloreto presente na solução. No entanto, para a mesma concentração de iões cloreto o potencial de corrosão depende do valor do pH da solução como acontece nos tradicionais eléctrodos de grafite. As densidades de corrente determinadas ao potencial de E_{corr} são da ordem das dezenas de microAmperes.

As figuras 7.46 a 7.49 mostram as curvas de polarização obtidas para o eléctrodo gi 0,3 a pH 12 e 13, para as duas concentrações de iões cloreto, na presença de oxigénio.

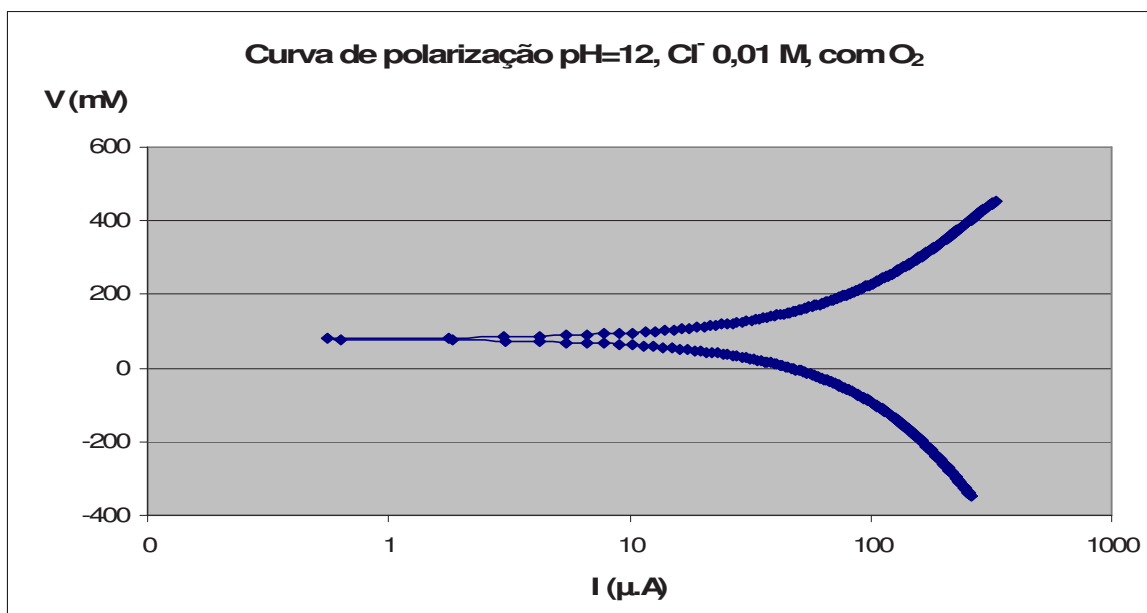


Figura 7.46 - Curva de polarização do eléctrodo gi 0,3, na presença de oxigénio, na solução 0,01 molar de ião cloreto, a pH=12.

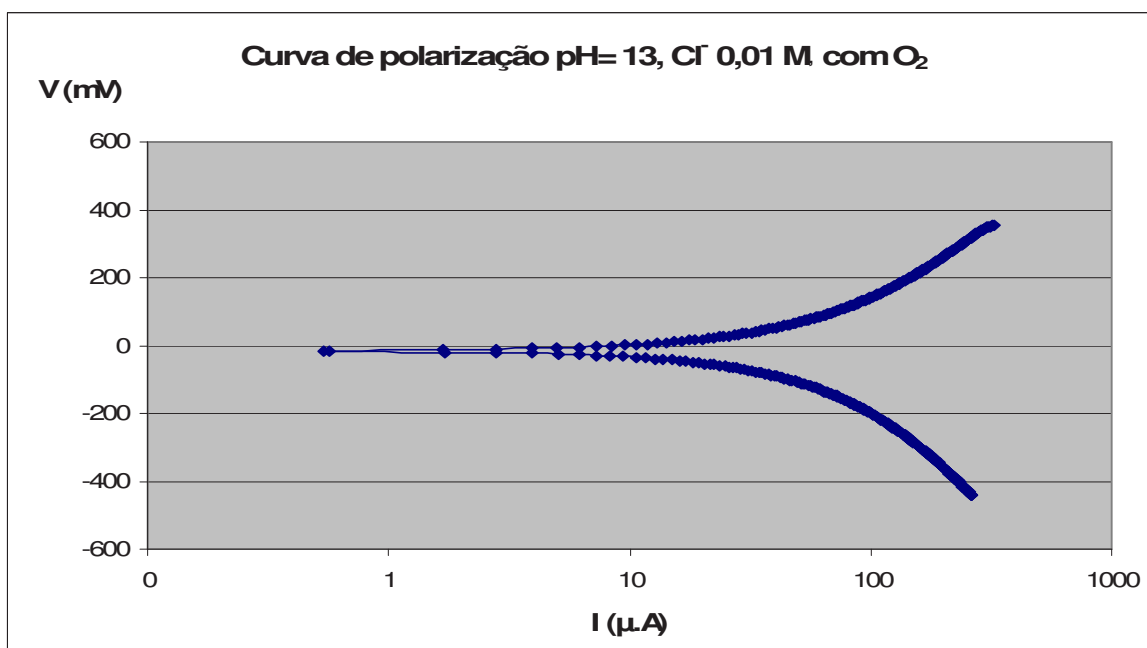


Figura 7.47 - Curva de polarização do eléctrodo gi 0,3, na presença de oxigénio, na solução 0,01 molar de ião cloreto, a pH=13.

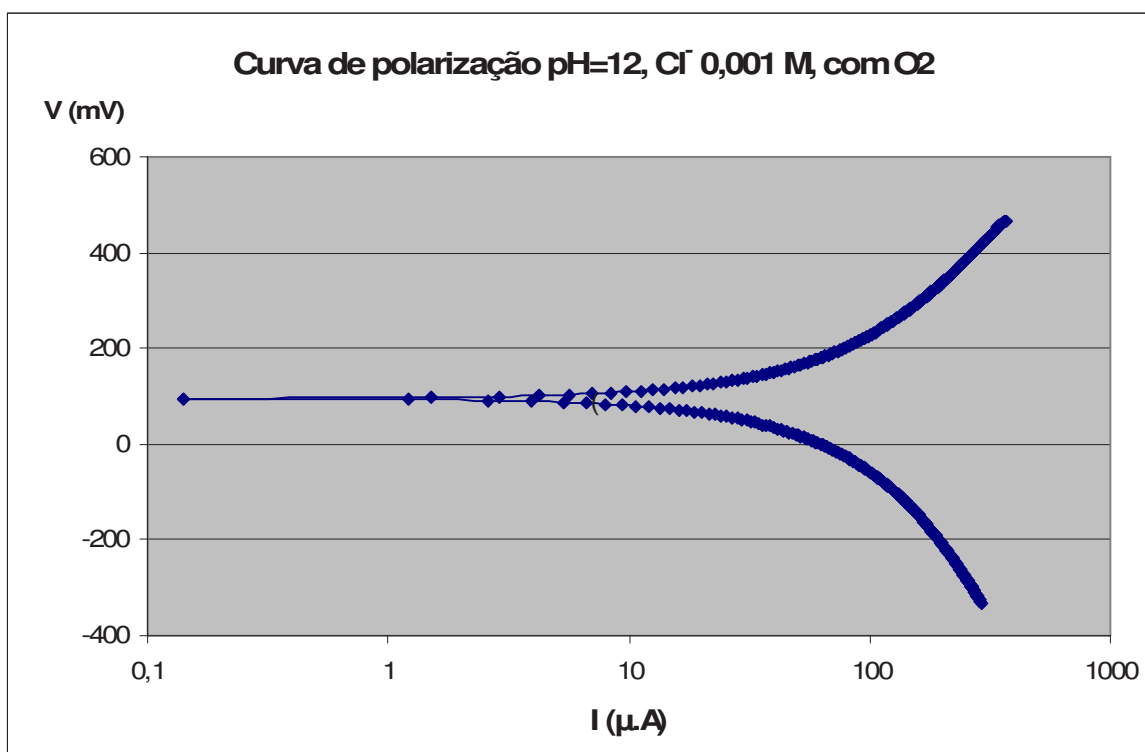


Figura 7.48 - Curva de polarização do eléctrodo gi 0,3, na presença de oxigénio, numa solução 0,001 molar de ião cloreto, a pH=12.

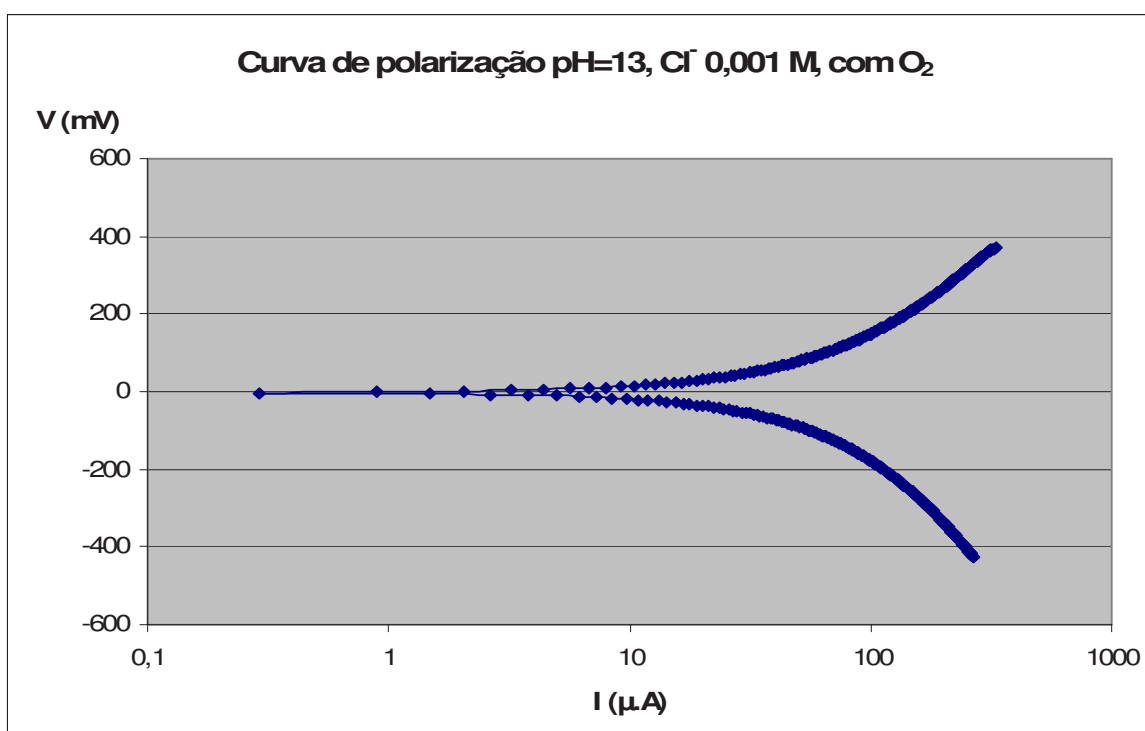


Figura 7.49 - Curva de polarização do eléctrodo gi 0,3, na presença de oxigénio, numa solução 0,001 molar de ião cloreto, a pH=13.

A tabela 7.5 indica os valores obtidos para E_{corr} nas curvas de polarização obtidas com este eléctrodo na presença do oxigénio. Foram, também determinadas as inclinações das zonas anódica e catódica com comportamento linear das curvas de polarização.

Tabela 7.5: Resultados das curvas de polarização do eléctrodo gi 0,3 com oxigénio

[Cl ⁻]	E_{corr} (mV) Ag/AgCl		Inclinação catódica	Inclinação anódica	Inclinação catódica	Inclinação anódica
	pH=12	pH=13	pH= 12	pH= 12	pH= 13	pH= 13
0,01 M	80	-17	1,6	-1,7	1,7	-1,8
0,001 M	95	-3	1,4	-1,5	1,7	-1,7

Conforme se percebe da tabela acima, os valores de E_{corr} para pH=12 e pH =13, na presença de oxigénio, são influenciados ligeiramente (± 15 mV), pela concentração de iões cloreto na solução. No entanto, para a mesma concentração de iões cloreto, o potencial de corrosão depende do valor do pH da solução de uma forma mais evidente do que no ensaio sem oxigénio. As densidades de corrente determinadas ao potencial de E_{corr} estão compreendidas entre os 10^{-9} e 10^{-8} Amperes.

As figuras 7.50 e 7.51 comparam o comportamento, a pH=13, dos eléctrodos gi 0,3 com e sem oxigénio para as duas concentrações de iões cloreto.

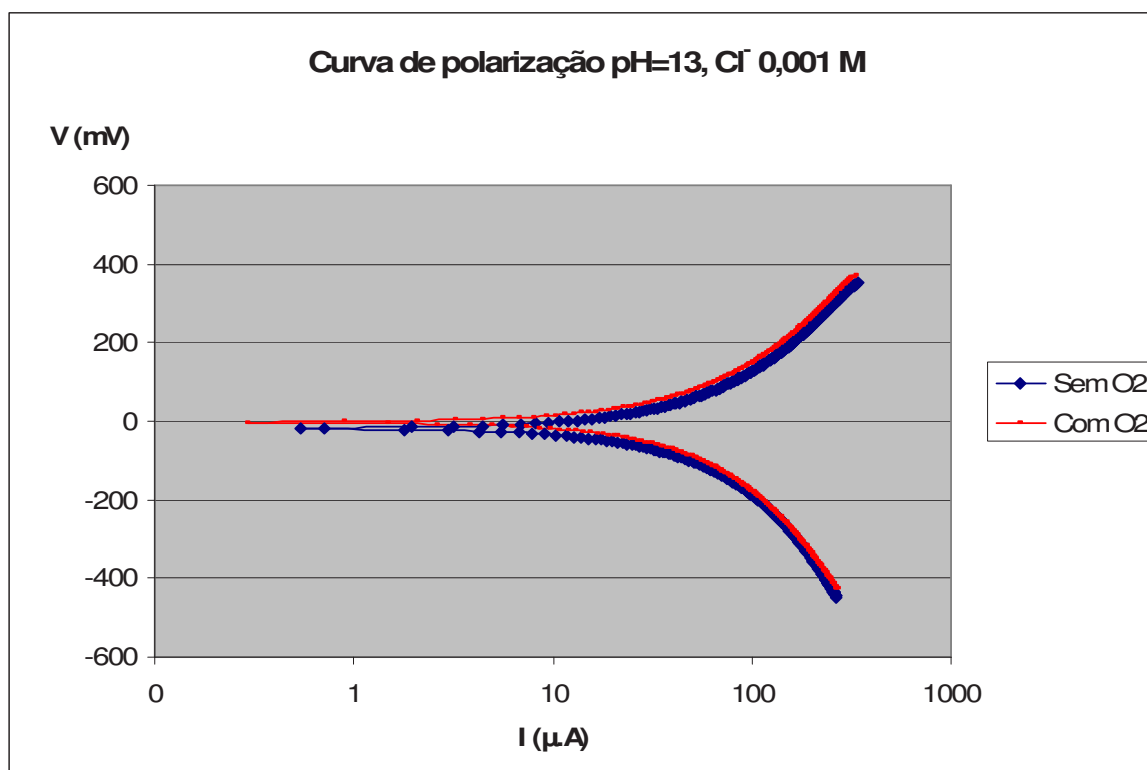


Figura 7.50 - Curva de polarização do eléctrodo gi 0,3, na presença e ausência oxigénio, na solução 0,001 molar de ião cloreto, a pH=13.

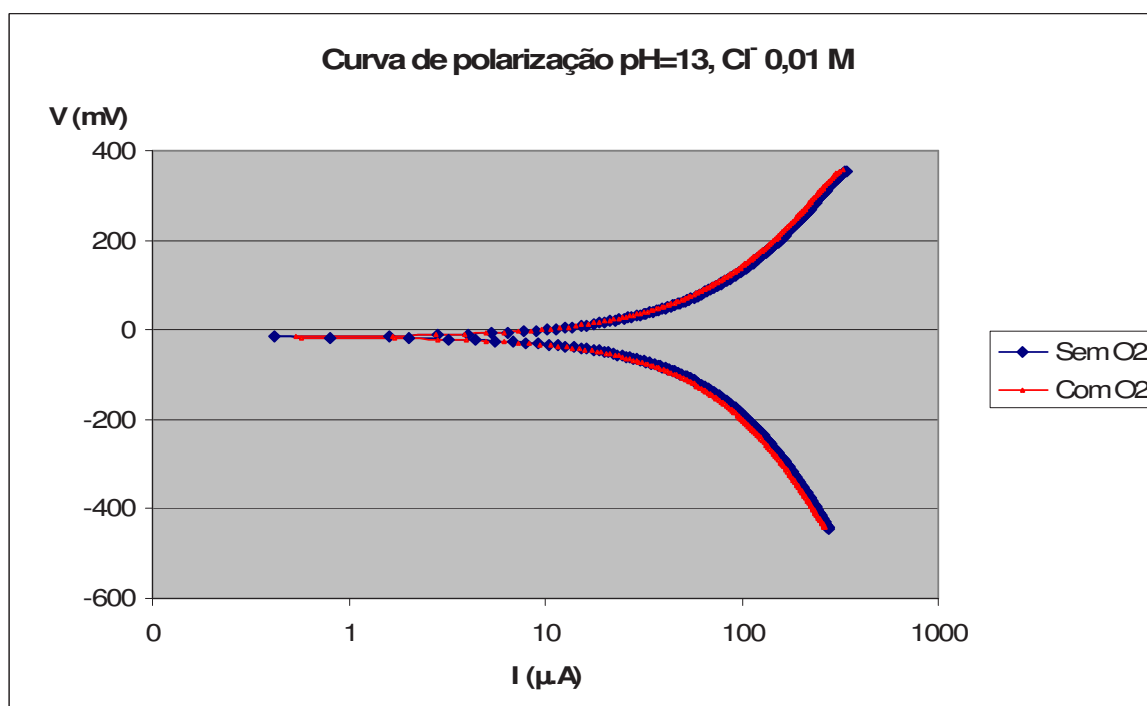


Figura 7.51 - Curva de polarização do eléctrodo gi 0,3, na presença e ausência oxigénio, na solução 0,01 molar de ião cloreto, a pH=13.

Verifica-se que as curvas de polarização obtidas a pH=13 na presença e na ausência de oxigénio, praticamente se sobrepõem para as duas concentrações de iões cloreto testadas. Tal significa que, a pH=13, a concentração de iões cloreto e a presença ou ausência de oxigénio têm uma influência reduzida no potencial de corrosão.

7.6.4 Potencial em circuito aberto do eléctrodo gi 0,3

Os resultados obtidos na medição dos potenciais em circuito aberto (OCP), são apresentado na tabela 7.6:

Tabela 7.6: Medição do OCP do eléctrodo gi 0,3 nas diferentes soluções

	OCP, (mV) vs. Ag/AgCl			
	Com O ₂		Sem O ₂	
[Cl ⁻] M	pH=12	pH=13	pH=12	pH=13
0,001	67	-30	-20	-50
0,01	52	-40	-18	-45

O valor do pH da solução e da concentração de iões cloreto parece influenciar a maior ou menor sensibilidade do eléctrodo à presença ou ausência de oxigénio. Dos resultados obtidos podemos verificar que:

- Há uma diminuição do valor do potencial com o aumento da concentração de cloreto de sódio na solução;
- Há uma diminuição do valor de potencial quando aumenta o pH da solução;
- Há uma diminuição do potencial quando diminui o teor de oxigénio na solução.

7.7 Relação entre o método dos dois pinos e o método de Wenner

Os gráficos das figuras 7.52 a 7.55, comparam os resultados obtidos para a resistividade do betão utilizando as duas técnicas diferentes.

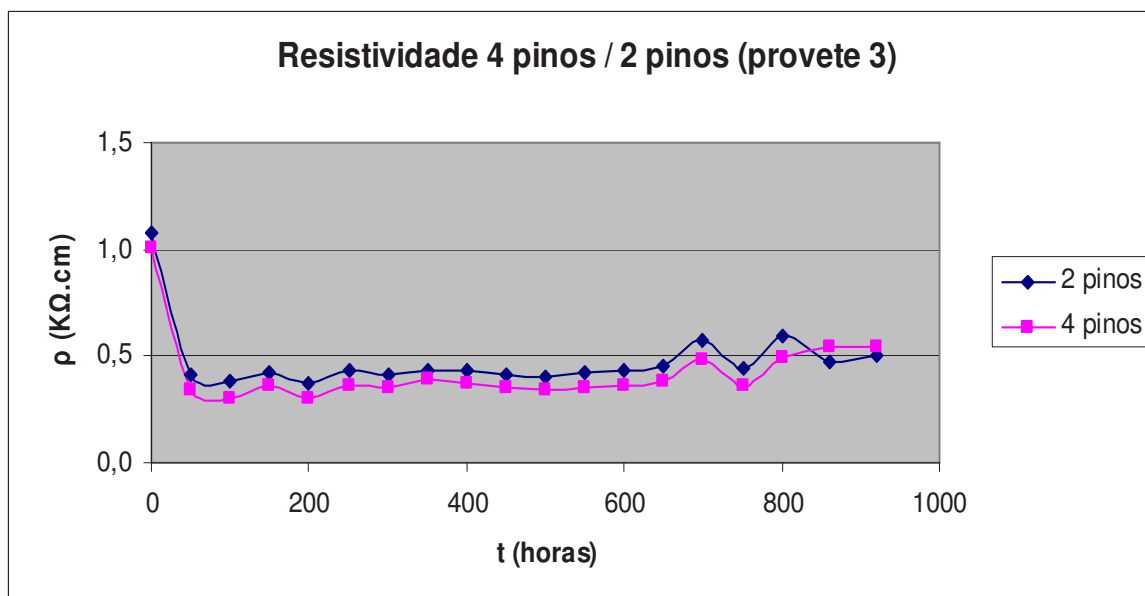


Figura 7.52 - Comparação entre os valores da resistividade do betão medidos pelas duas técnicas para o provete nº3.

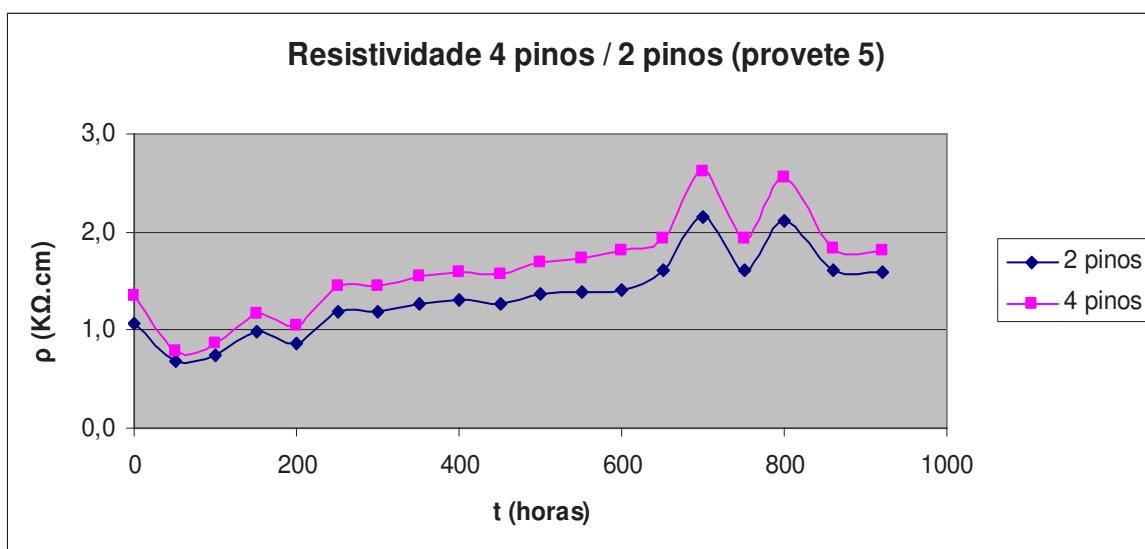


Figura 7.53 - Comparação entre os valores da resistividade do betão medidos pelas duas técnicas para o provete nº5.

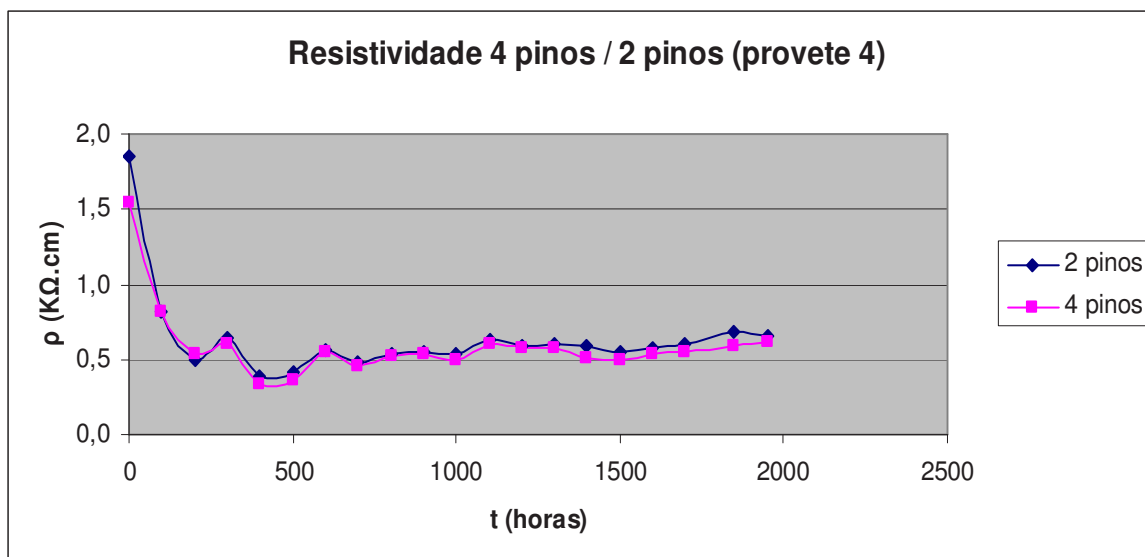


Figura 7.54 - Comparação entre os valores da resistividade do betão medidos pelas duas técnicas para o provete nº4.

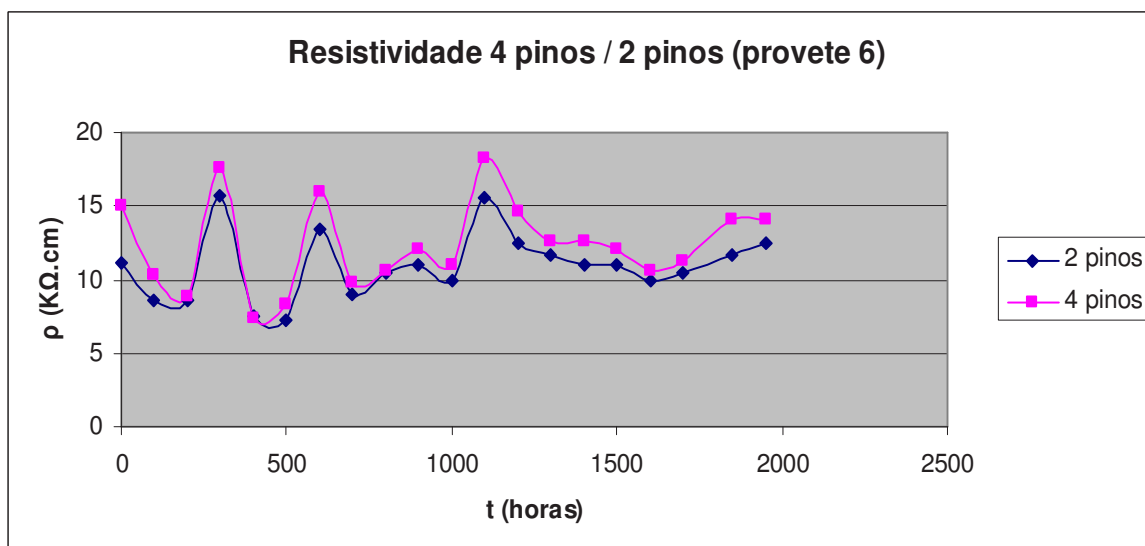


Figura 7.55 - Comparação entre os valores da resistividade do betão medidos pelas duas técnicas para o provete nº6.

O factor de célula do sistema Monicorr tem o valor de 1,4 e foi determinado utilizando um condutivímetro de marca WTW LF 330, numa solução de hidróxido de cálcio saturada à temperatura de 20° C.

A tabela nº 7.7 resume os factores de conversão entre as duas técnicas de medição da resistividade do betão.

Tabela 7.7: Factor de conversão entre as duas técnicas de medição de resistividade

	Provete nº3	Provete nº4	Provete nº5	Provete nº6
Factor de conversão	0,9 a 1,3	0,9 a 1,2	0,8 a 0,9	0,7 a 1,0
Média de conversão	1,2	1,1	0,8	0,9

Em face dos resultados obtidos, pode-se afirmar que os valores obtidos para a medição da resistividade do betão pelas duas técnicas são muito semelhantes.

7.8 Potencial de corrosão em função da área exposta

Os resultados obtidos na medição dos potenciais de corrosão em função da área de exposição da armadura são apresentados nas figuras 7.56 e 7.57. A medição pelo exterior do potencial de corrosão da armadura foi obtida relativamente ao eléctrodo de cobre/sulfato de cobre, e a medição interior relativamente a um eléctrodo de gg 0,30.

O provete nº1, betonado com um B 20/25, foi contaminado previamente com cloreto de cálcio e sujeito a ciclos de condensação de 60h a 50°C.

As áreas expostas da armadura ao betão contaminado correspondem às superfícies cilíndricas de raio 0,5 cm com 1, 3 e 5 cm de comprimento, e áreas respectivamente de: 0,8 cm²; 2,4 cm² e 3,9 cm². Os três varões de aço foram colocados a 2 cm de profundidade relativamente à superfície do betão.

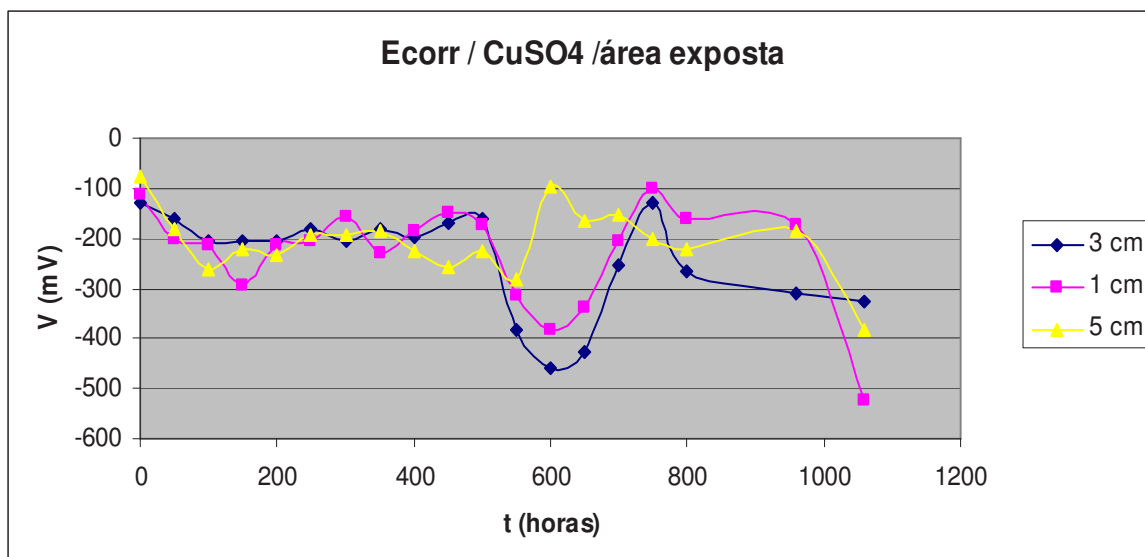


Figura 7.56 - Valores dos potenciais de corrosão relativamente ao Cu/CuSO4 para varões à profundidade de 2 cm, com áreas de exposição diferentes ao meio contaminado.

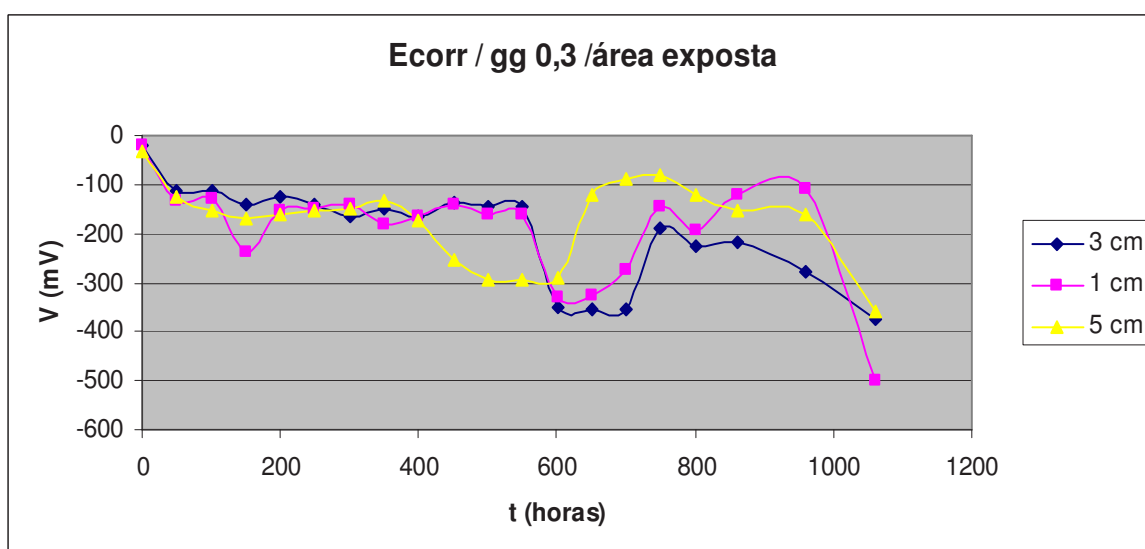


Figura 7.57 - Valores dos potenciais de corrosão relativamente a gg 0,30, para varões à profundidade de 2cm, com áreas de exposição diferentes ao meio contaminado.

Como os resultados demonstram, até às 400h de ensaio os valores obtidos para os potenciais de corrosão dos três varões com áreas diferentes são muito semelhantes. Entre as 400h e as 800h de ensaio os potenciais de corrosão dos varões com menor área exposta mantêm-se coincidentes e distintos do varão com maior área. A partir das 800h os potenciais de corrosão de cada varão apresentam um comportamento que não permite tirar conclusões.

7.9 Ensaio de contaminação com sulfatos

Durante 280 dias foram registados, utilizando o sistema de monitorização Monicorr, os valores de resistividade do betão, dos potenciais de corrosão e da velocidade de corrosão espontânea das armaduras para um provete colocado dentro da câmara de contaminação de SO_2 nas condições definidas no capítulo 6. Os resultados obtidos neste ensaio são apresentados nas figuras 7.58 a 7.61:

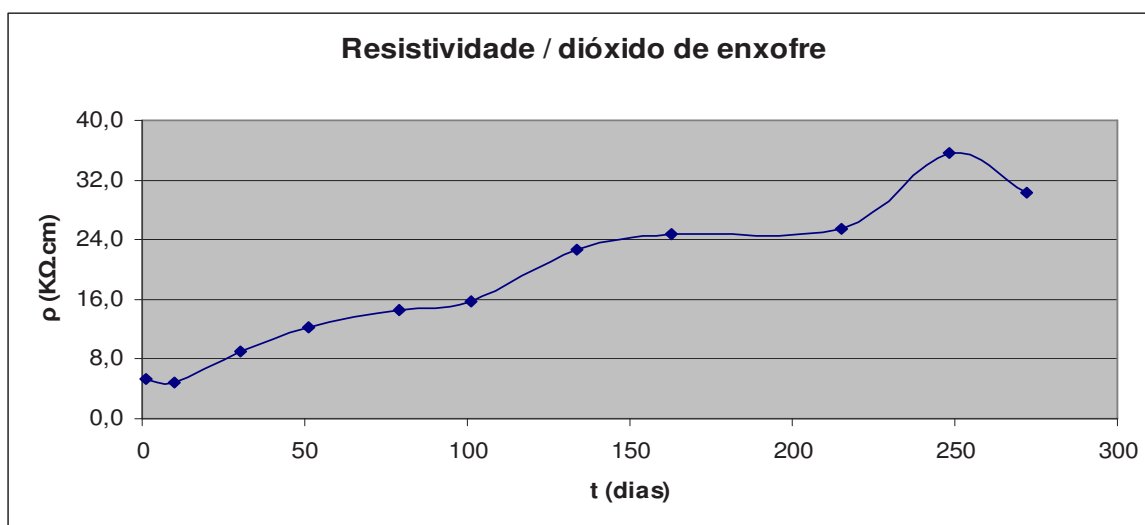


Figura 7.58 - Evolução da resistividade do betão durante a contaminação por SO_2 .

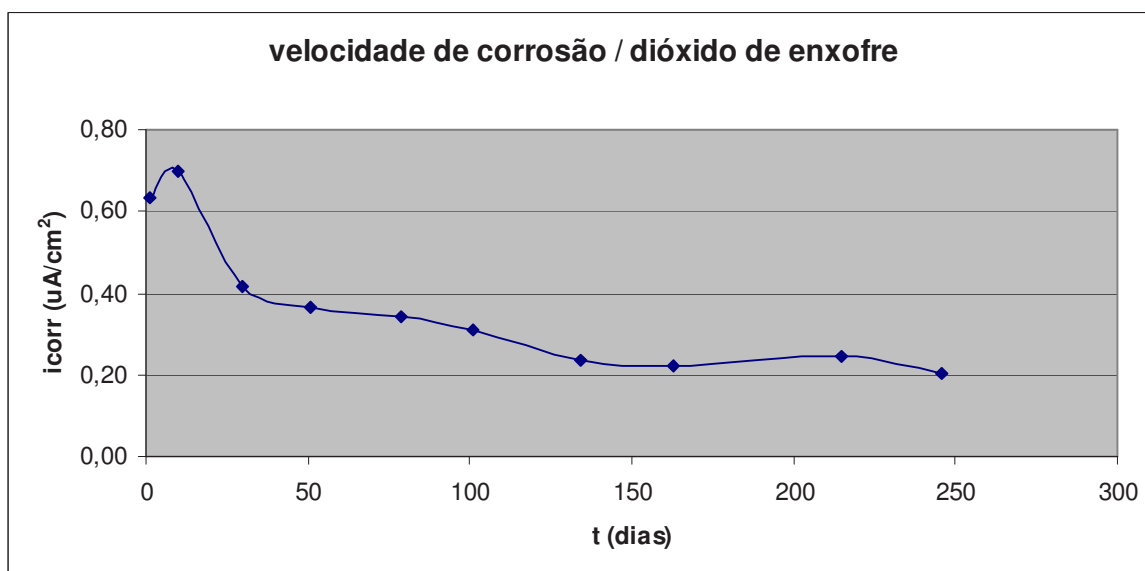


Figura 7.59 - Evolução da velocidade de corrosão instantânea da armadura do betão durante a contaminação por SO_2 .

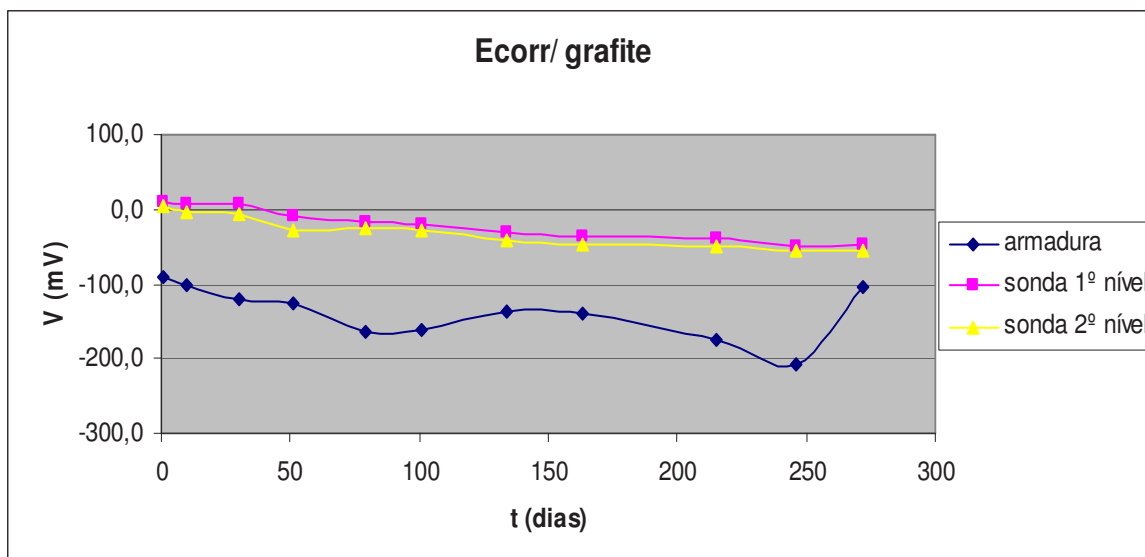


Figura 7.60 - Evolução dos potenciais de corrosão das sondas colocadas a 3 níveis diferentes durante a contaminação por SO_2 relativamente à referência de grafite.

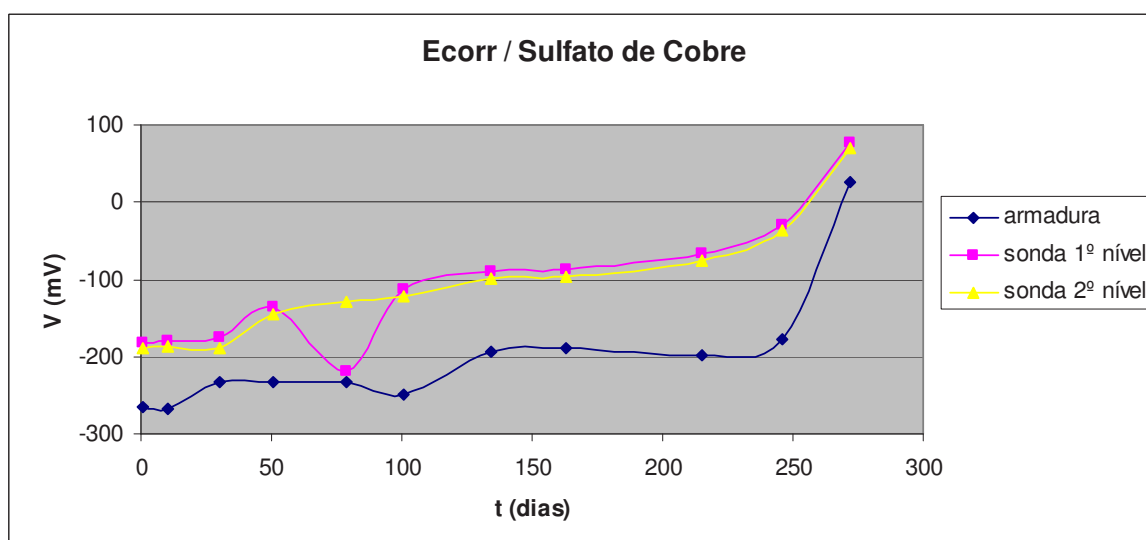


Figura 7.61 - Evolução dos potenciais de corrosão das sondas colocadas a 3 níveis diferentes durante a contaminação por SO_2 relativamente à referência de cobre/sulfato de cobre.

Da observação dos quatro gráficos anteriores pode-se concluir que, contrariamente ao esperado, as três sondas metálicas continuavam, após 280 dias de contaminação, num estado de passividade, razão pela qual se interrompeu o ensaio já que o objectivo de contaminar rapidamente o betão não estava a ser atingido. O ponto seguinte descreve os resultados obtidos utilizando outro método de contaminação desenvolvido durante este trabalho.

7.9.1 Contaminação forçada por campo eléctrico, (S2)

Os resultados em percentagem de iões sulfato relativamente à massa de betão obtidos por este método de contaminação são apresentados nas tabelas 7.8 a 7.11.

A determinação da percentagem de sulfatos no betão foi feita por medição da variação de massa de sulfato de bário precipitado, que resulta da reacção em meio ligeiramente ácido do cloreto de bário com os sulfatos presentes no betão [101].

Tabela 7.8: Percentagem de sulfato em massa de betão ao fim de 48h de contaminação

Tempo de ensaio	Betão 20/25 com 48h de contaminação		
amostra	de 0 a 1 cm	de 1 a 2 cm	de 2 a 3cm
% de sulfatos	0,53	0,44	0,34

Tabela 7.9: Percentagem de sulfato em massa de betão ao fim de 72h de contaminação

Tempo de ensaio	Betão 20/25 com 72h de contaminação		
amostra	de 0 a 1 cm	de 1 a 2 cm	de 2 a 3cm
% de sulfatos	0,88	0,66	0,51

Tabela 7.10: Percentagem de sulfato em massa de betão ao fim de 48h de contaminação

Tempo de ensaio	Betão 30/35 com 48h de contaminação		
amostra	de 0 a 1 cm	de 1 a 2 cm	de 2 a 3cm
% de sulfatos	0,44	0,44	0,49

Tabela 7.11: Percentagem de sulfato em massa de betão ao fim de 72h de contaminação

Tempo de ensaio	Betão 30/35 com 72h de contaminação		
amostra	de 0 a 1 cm	de 1 a 2 cm	de 2 a 3cm
% de sulfatos	0,76	0,52	0,67

Os resultados obtidos parecem ser mais coerentes com o betão de classe 20/25. De qualquer das formas, o método utilizado prova ser possível contaminar o betão com iões sulfato em apenas 48h. Curiosamente, e ao contrário do que seria de esperar, a intensidade de corrente que atravessa o betão diminui à medida que a contaminação avança. A tabela 7.12 apresenta os valores da intensidade da corrente que atravessa o betão em função do tempo, para os dois tipos de betão.

Tabela 7.12: Intensidade da corrente que atravessa o betão durante a contaminação.

Tempo	I(A) (Betão 20/25)	I(A) (Betão 30/35)
0h	0,16	0,13
12h	0,14	0,10
24h	0,11	0,09
36h	0,09	0,07
48h	0,08	0,06

Da observação da tabela anterior pode-se concluir que o betão 30/35, demonstra maior resistência à passagem da corrente eléctrica que o betão 20/25. A menor porosidade do betão B30/35, por ter mais cimento e menos água que o B 20/25, pode explicar esta diferença de comportamento eléctrico.

Parece, no entanto, mais difícil de explicar a diminuição da intensidade da corrente à medida que a contaminação do betão avança. Se a concentração iónica dentro dos poros do betão aumenta, esperar-se-ia conseguir um aumento da carga eléctrica transportada até um determinado limite e, a partir daí uma estabilização da intensidade da corrente. Tal não acontece, nem a subida nem a estabilização da intensidade da corrente. O que se verifica, na realidade, é uma diminuição gradual da intensidade da corrente ao longo do tempo em que decorre o ensaio. A diminuição da intensidade da corrente poderia estar relacionada com a degradação da ligação eléctrica entre a rede e o condutor cobre, mas tal não foi verificado.

Existe porém a possibilidade de a resistência eléctrica do betão aumentar devido ao próprio efeito da contaminação por iões sulfato, ou seja, à medida que os iões sulfato avançam por força do campo eléctrico, vão reagindo com o C_3A formando sulfoaluminatos de cálcio primeiro e etringite depois, diminuindo desta forma a porosidade do betão e aumentando a sua resistência eléctrica. Também é possível que as espécies necessárias às reacções de oxidação que se dão à superfície da rede se vão esgotando, inibindo desta forma o processo electroquímico.

8. Casos de estruturas reais (ensaios in-situ)

Foram instalados sistemas de monitorização Monicorr em várias obras de arte cujos resultados e enquadramento se apresentam de seguida.

Ponte sobre o Rio Ave

É uma obra de arte em betão armado e pré esforçado que atravessa o Rio Ave nas proximidades da cidade de Guimarães e tem uma extensão de 350 m. O sistema de monitorização Monicorr foi instalado em 2005, ainda sem aquisição automática de sinal pelo que se faziam leituras regulares de 6 em 6 meses.

Os sensores foram colocados nos maciços dos pilares, nos pilares, nas vigas caixão pré-fabricadas, nas vigas I, nas pré-lajes e nos maciços do encontro norte.

Ao longo destes 5 anos de monitorização, os sensores, de um modo geral, indicaram armaduras passivadas e resistividades bem acima dos 20 k Ω .cm.

Só em 2 dos 46 sensores instalados nesta estrutura se registaram valores de actividade para as armaduras e resistividades abaixo de 5 k Ω .cm. Como as leituras não eram automatizadas, impôs-se a condição de só se medir a velocidade de corrosão instantânea da armadura após a obtenção de duas medidas consecutivas de potenciais na zona de activação e resistividades abaixo de 10 k Ω .cm. Por esta razão, só após o primeiro ano de monitorização se mediram as velocidades de corrosão das armaduras dessas duas zonas. A primeira destas zonas onde se mediu a velocidade de corrosão instantânea localizava-se junto à base da parede lateral interna de uma viga caixão pré-fabricada. A figura 8.1 ilustra a posição do sensor colocado nessa viga.



Figura 8.1- Posição do sensor (bola laranja) relativamente à viga caixão em corte transversal.

Os valores obtidos por intermédio deste sensor, são apresentados nos gráficos das figuras 8.2 a 8.4:

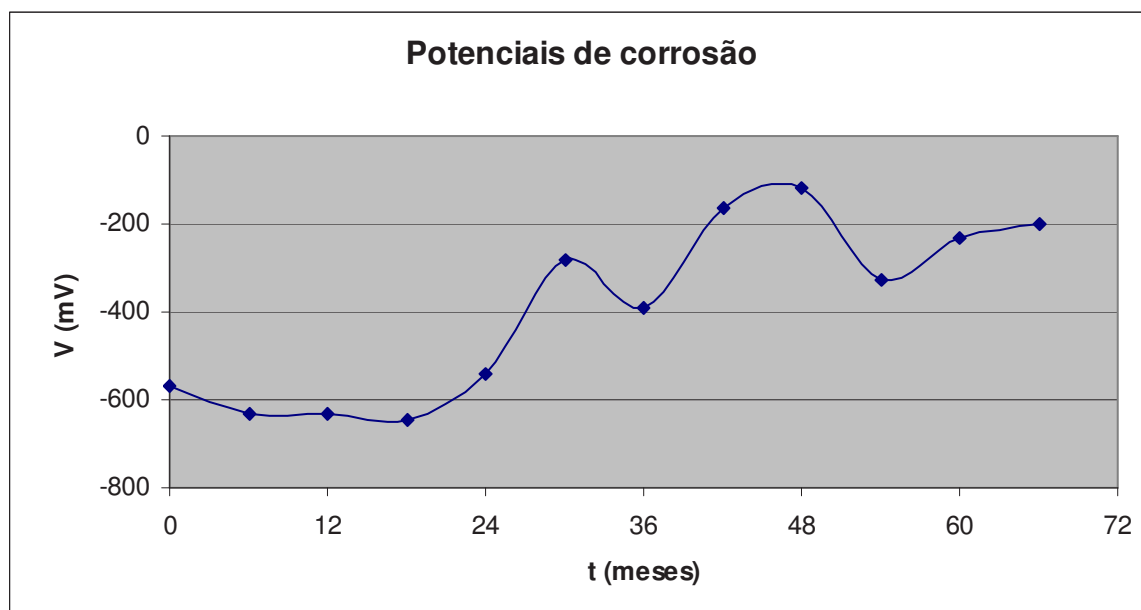


Figura 8.2- Potenciais de corrosão ao nível da armadura relativamente á grafite.

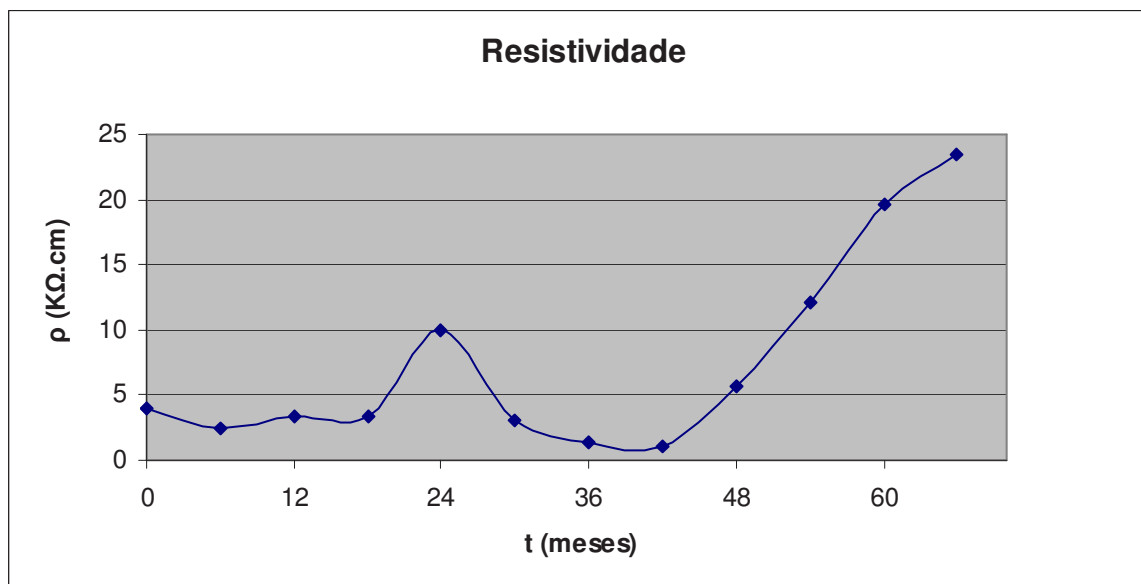


Figura 8.3- Valores da resistividade do betão na zona do sensor.

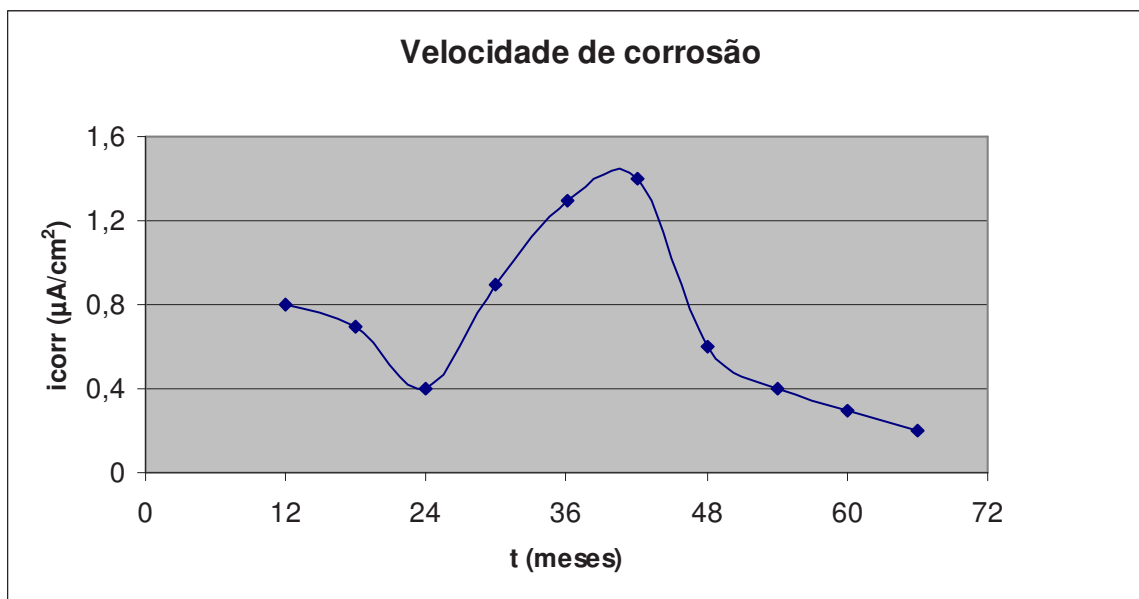


Figura 8.4- Velocidade de corrosão medida ao nível da armadura da viga.

Da observação dos três gráficos verifica-se, que após o mês 42 os valores das grandezas medidas sofreram uma clara inversão no seu comportamento, que até aí indicava a existência de corrosão activa, como demonstram os valores dos potenciais de corrosão, da resistividade e da velocidade de corrosão instantânea, medidos até então.

Este comportamento corrosivo demonstrado pelas medições realizadas, levou a uma inspecção visual à zona onde se encontrava o referido sensor, verificando-se então que o tubo de drenagem que permitia o escoamento da água pluvial para fora da viga caixão, se encontrava completamente obstruído por bocados de esferovite e de betão. Após a limpeza do tubo e o escoamento de dezenas de litros de água e resíduos, verificou-se nos meses seguintes, como os gráficos acima comprovam, uma clara melhoria dos factores indicativos de corrosão da armadura naquela zona.

O segundo local, onde um outro sensor indicava a possibilidade de existirem processos corrosivos localizava-se no pilar 12 D junto ao solo.

Verificou-se neste caso que o problema se prendia com a posição do sensor que se encontrava praticamente à superfície do pilar, e por isso quase sem recobrimento de betão. Tal situação deve ter ocorrido por falta de calços entre a armadura e as cofragens metálicas do pilar, o que permitiu que a cofragem ficasse encostada ao

sensor nessa zona, impedindo assim o seu correcto recobrimento. A localização dos sensores no pilar e os resultados das medições são apresentados nas figuras 8.5 a 8.8.

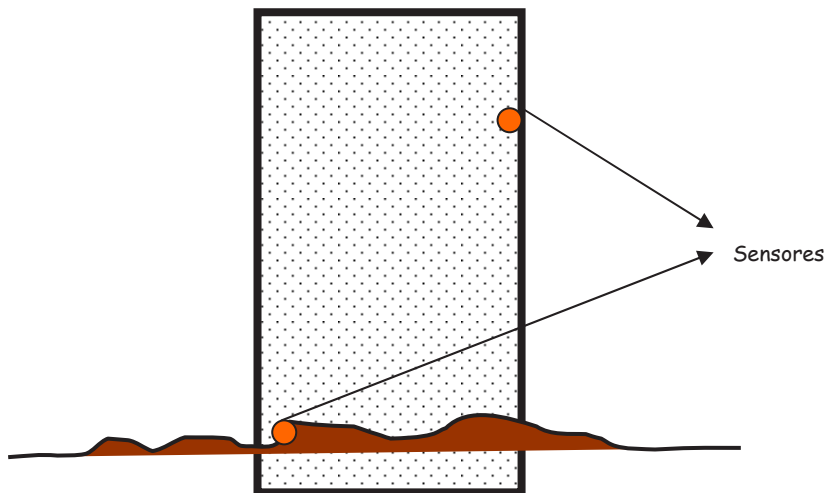


Figura 8.5- Esquema da posição dos dois sensores de corrosão no pilar 12 D.

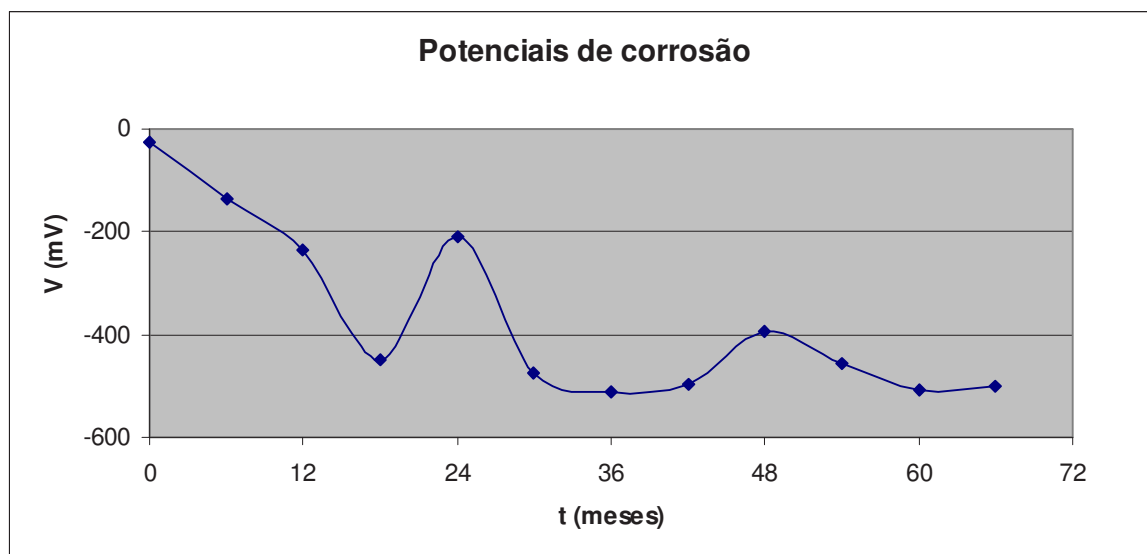


Figura 8.6- Potenciais de corrosão ao nível da armadura relativamente á grafite. Sensor junto ao solo

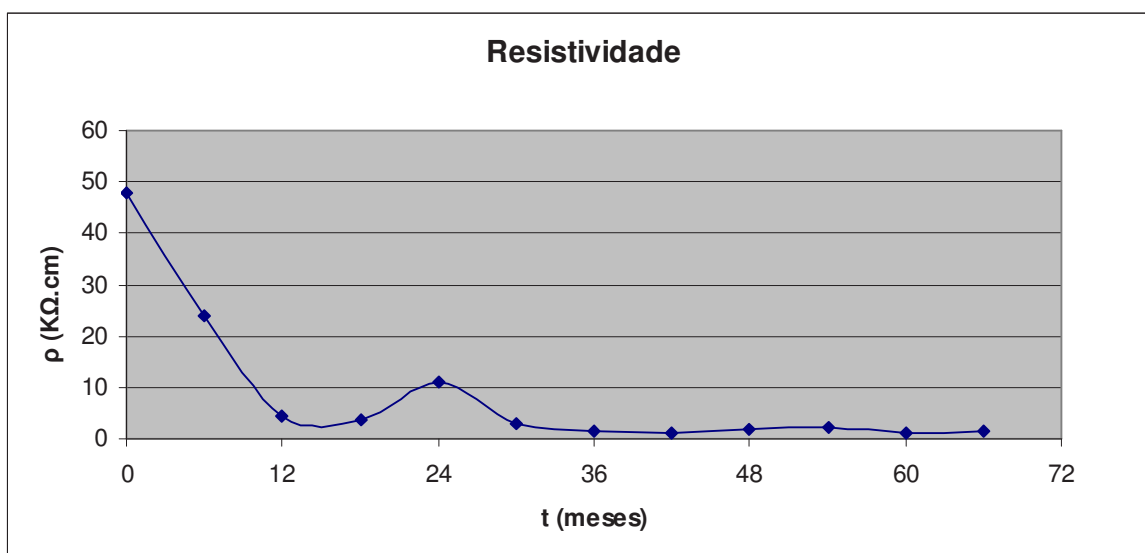


Figura 8.7- Valores da resistividade do pilar 12D junto ao solo.

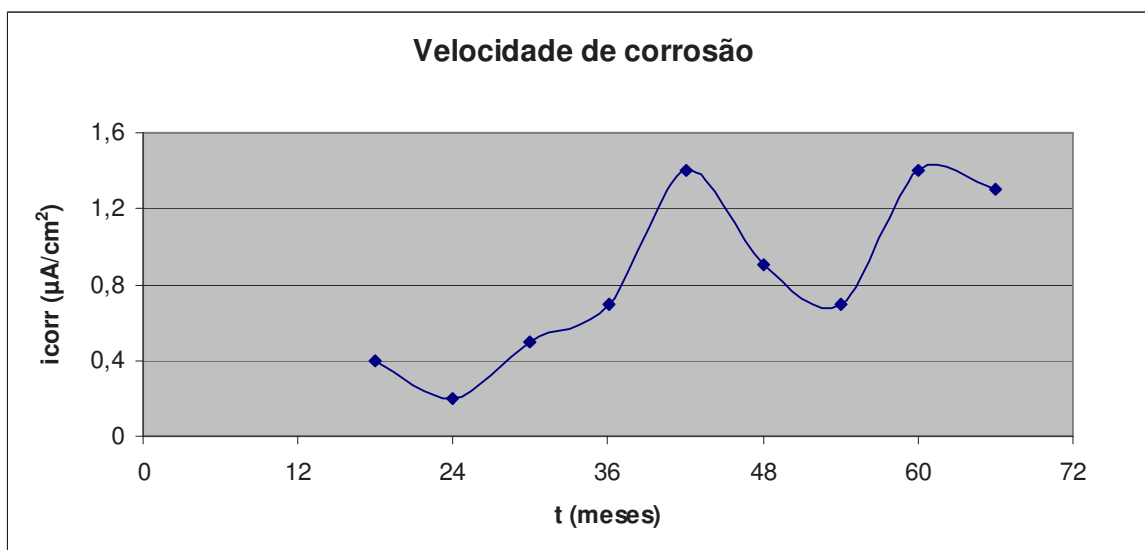


Figura 8.8- Velocidade de corrosão medida na armadura do pilar 12D junto ao solo.

Da observação dos três gráficos anteriores, verifica-se que as condições de corrosão nesta zona continuam a manter-se pelo menos até à última medição, já que também nada foi feito para corrigir a referida situação.

O problema parece ser claramente localizado e consequência da reduzida espessura de recobrimento das sondas, já que no mesmo pilar, cerca de 2,5 m acima, está colocado um outro sensor cujos valores parecem indicar, com alguma segurança, a passividade da armadura e uma elevada resistividade do betão, figuras 8.9 e 8.10.

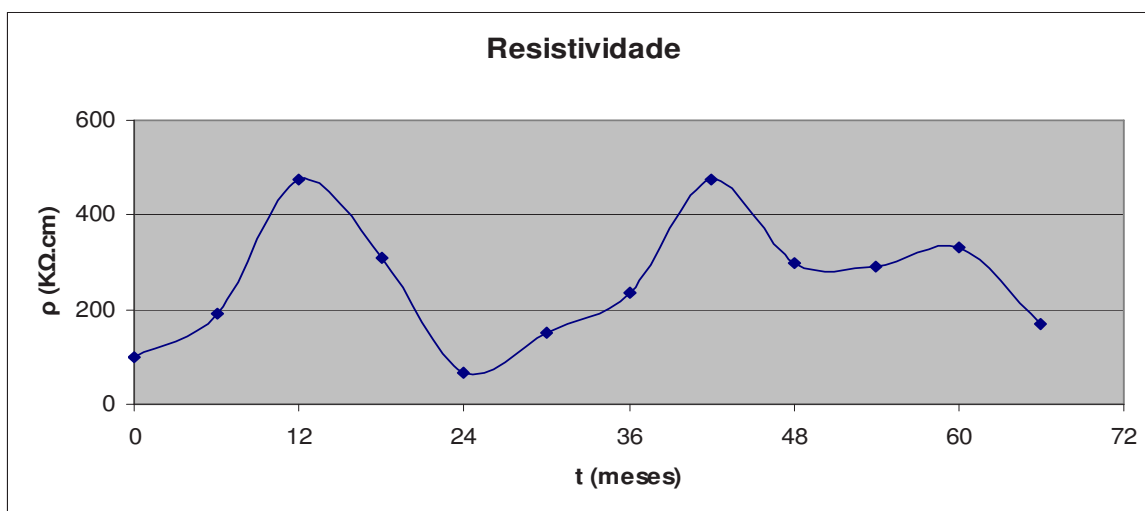


Figura 8.9- Resistividade do pilar 12 D, 2,5m acima do solo.

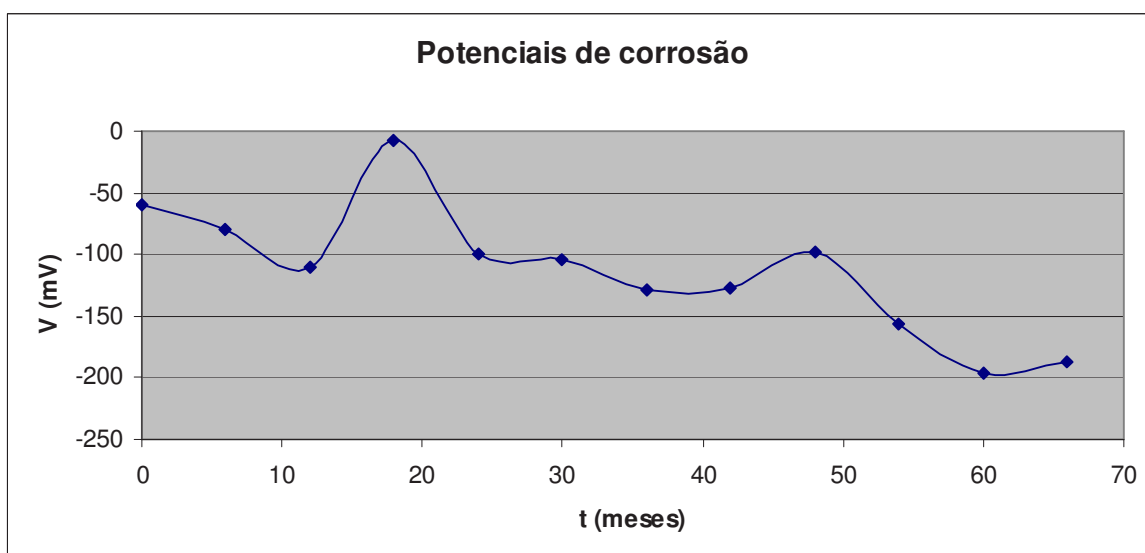


Figura 8.10- Potenciais de corrosão da armadura do pilar 12 D 2,5m acima do solo.

O balanço da implementação deste sistema de monitorização nesta obra de arte não pode ainda ser feito, pois cinco anos representa em média 5 a 10% do tempo de vida estimado para uma estrutura desta dimensão. Pode, no entanto, referir-se que nesta ponte foram experimentadas pelo departamento de Engenharia Civil da Universidade do Minho diversas composições de betões e aditivos em vários pilares que também foram monitorizados do ponto de vista estrutural e corrosivo, de forma a obter um estudo mais detalhado do seu comportamento ao longo do tempo.

Por outro lado e reconhecendo que o factor sorte teve aqui um peso importante, pelo menos na localização do sensor na viga, pode-se dizer que o sistema de monitorização da corrosão montado detectou atempadamente um problema de corrosão, aumentando seguramente a durabilidade da viga caixa.

Túnel Ferroviário 1

O túnel em questão tem uma extensão de 500 m, foi construído totalmente em betão armado e situa-se no distrito do Porto nas proximidades do aeroporto Francisco Sá Carneiro. Foram montados ao longo da estrutura 4 anéis de monitorização da corrosão, constituídos por 4 sensores Monicorr cada um. A localização dos sensores pelo túnel teve em atenção a detecção de correntes vagabundas, para além de outros fenómenos corrosivos. As medidas são feitas semanalmente e de forma automática.

Dos dezasseis sensores instalados no túnel, apenas um vem evidenciando ao longo destes 36 meses de monitorização valores que parecem indiciar a presença de fenómenos corrosivos, provavelmente por indução de correntes vagabundas na malha metálica da armadura, já que o referido sensor está colocado por cima de uma catenária. Poderá também acontecer que o fenómeno corrosivo se deva à contaminação da laje pelo exterior do túnel, apesar de não haver evidências para tal suposição. Os resultados colhidos nesta zona são apresentados de seguida, assim como o esquema da posição deste sensor relativamente ao túnel, figuras 8.11 a 8.14:

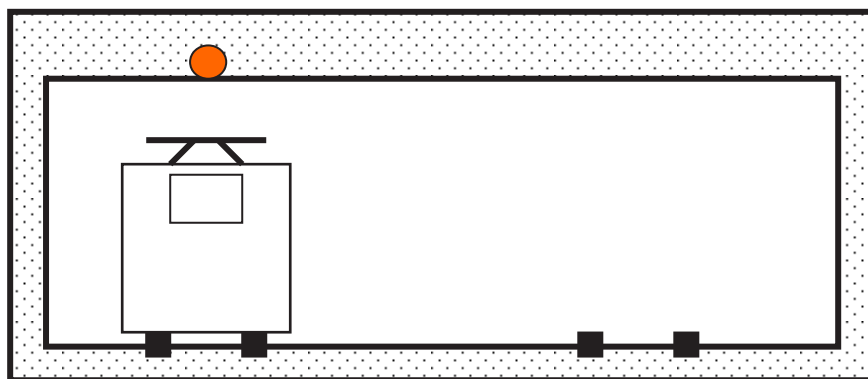


Figura 8.11- Posição do sensor por cima das catenárias do túnel.

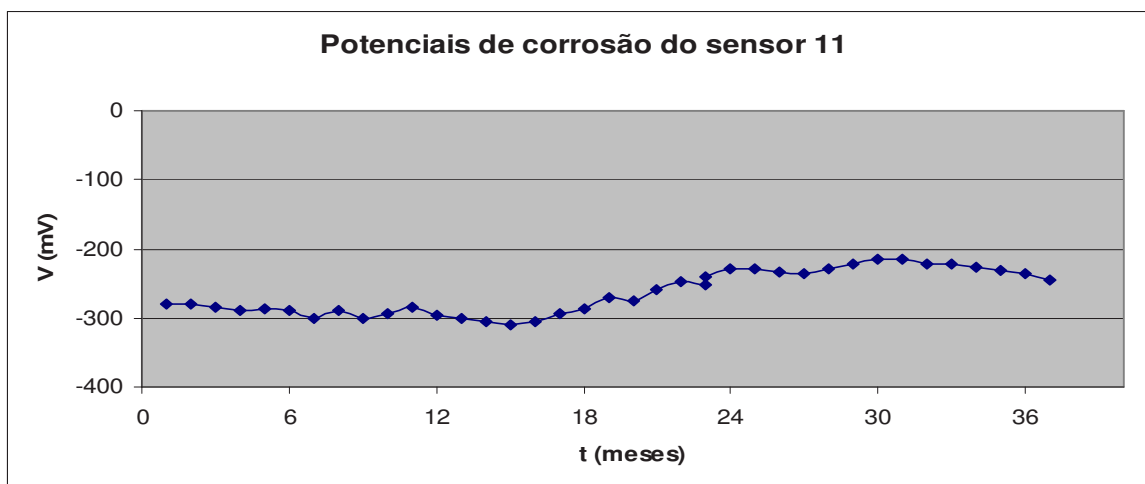


Figura 8.12- Potenciais de corrosão da armadura por cima da catenária relativamente á grafite

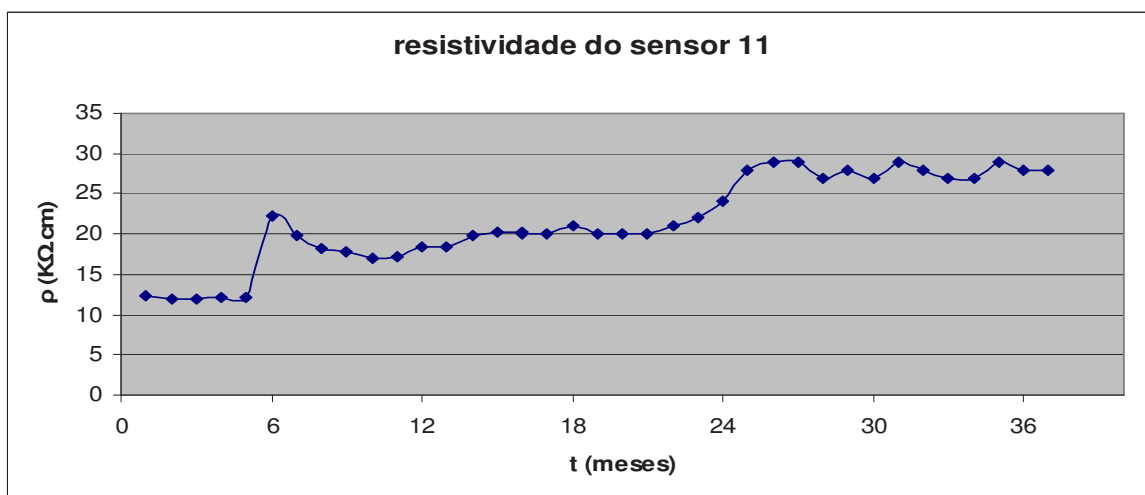


Figura 8.13- Resistividade do betão na zona do sensor por cima da catenária.

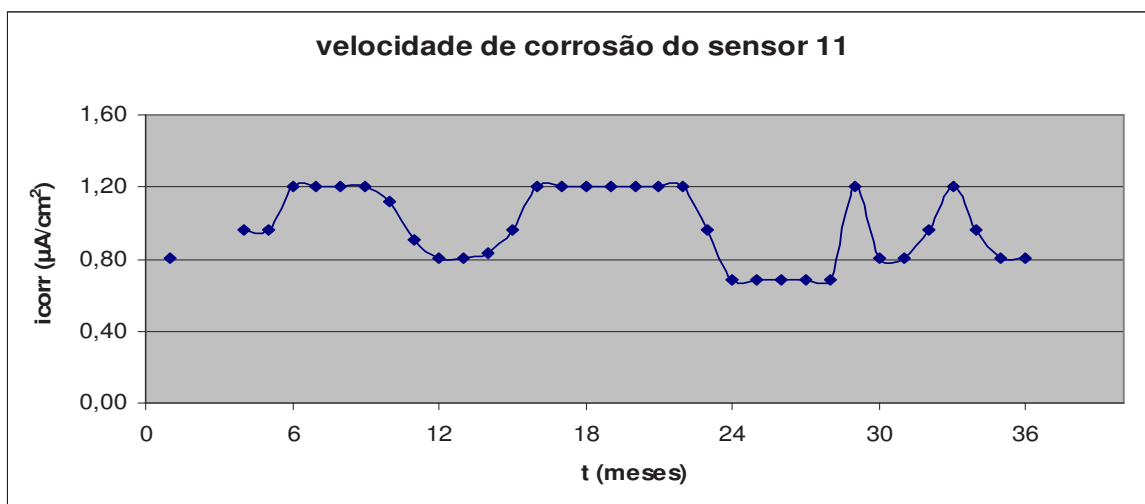


Figura 8.14- Velocidade de corrosão da armadura por cima da catenária.

Apesar de a armadura apresentar potenciais que estão dentro do intervalo passivo activo e da resistividade do betão estar a aumentar, a velocidade de corrosão instantânea medida apresenta um valor a considerar. Em face deste quadro, parece ser mais provável estarmos perante um fenómeno corrosivo por correntes vagabundas do que por outro qualquer processo de corrosão do betão.

Como contra exemplo à situação anterior apresentam-se de seguida os resultados obtidos por um outro sensor colocado numa das paredes laterais do túnel. As medições parecem indicar ausência de fenómenos corrosivos, figuras 8.15 a 8.18.

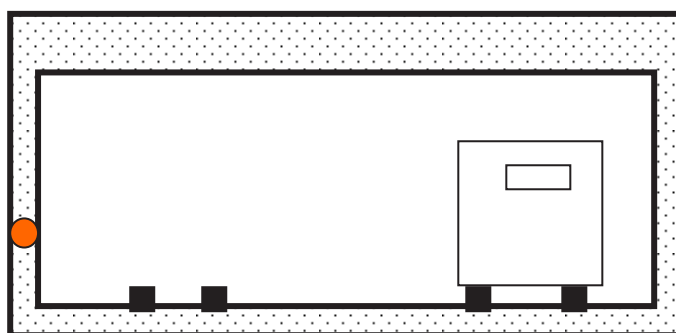


Figura 8.15- Posição do sensor nº4 na parede lateral do túnel.

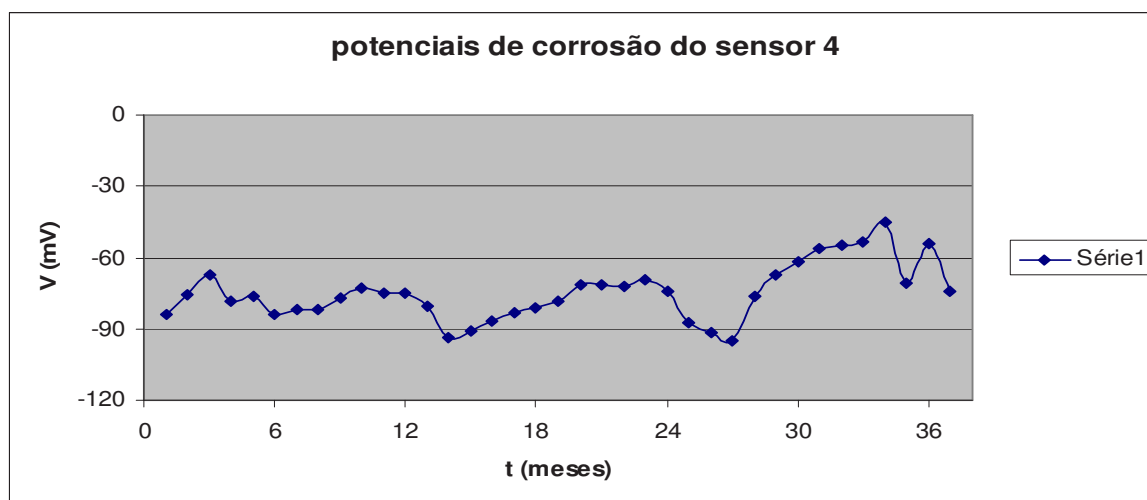


Figura 8.16- Potenciais de corrosão da armadura do sensor nº4 numa parede lateral.

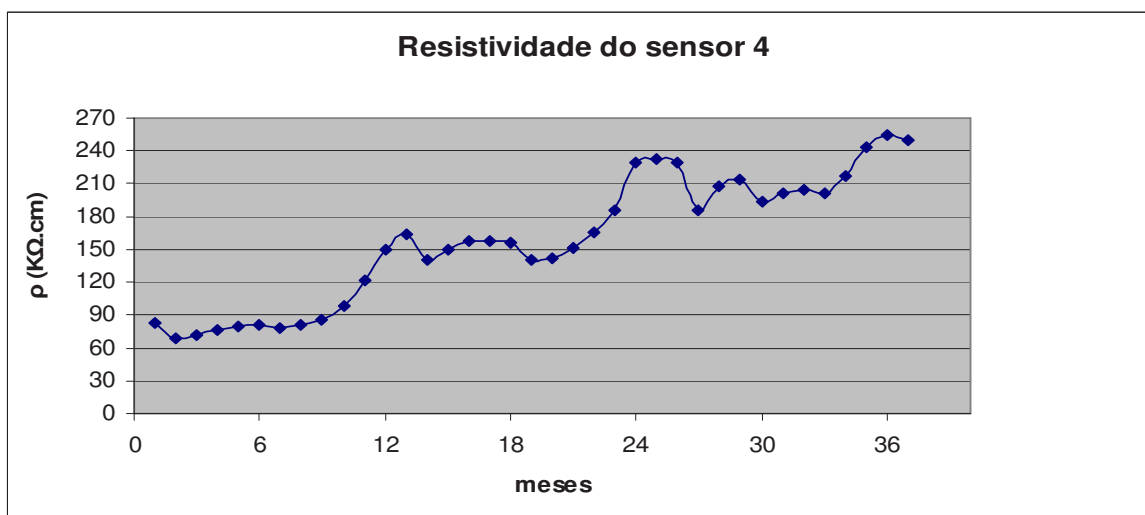


Figura 8.17- Resistividade do betão na parede lateral do sensor nº4.

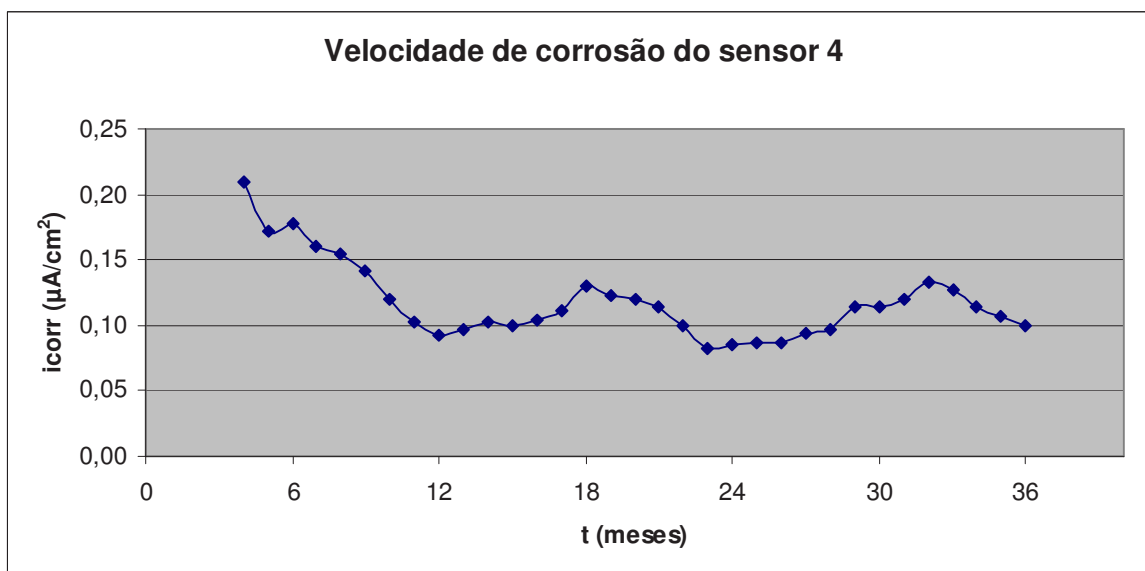


Figura 8.18- Velocidade de corrosão da armadura da parede lateral do sensor nº4.

À semelhança dos restantes 14 sensores instalados no túnel, os valores obtidos indicam potenciais no intervalo da passividade, elevada resistividade do betão e velocidades de corrosão instantâneas desprezáveis.

Túnel Ferroviário 2

Trata-se de um túnel com 1000 m de comprimento, em betão armado, construído paralelamente ao mar a cerca de 150 m da praia de Espinho. Foram montados ao longo

da estrutura 6 anéis de monitorização da corrosão, constituídos por 4 sensores Monicorr, cada um. As leituras são feitas de forma automática semanalmente e tiveram início no 3 trimestre de 2009. A localização dos sensores pela estrutura obedeceu a dois modelos, figuras 8.19 e 8.20.

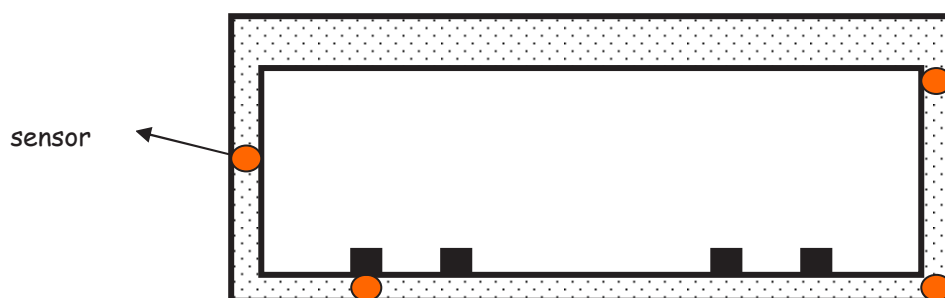


Figura 8.19- Distribuição do tipo A dos sensores no túnel.

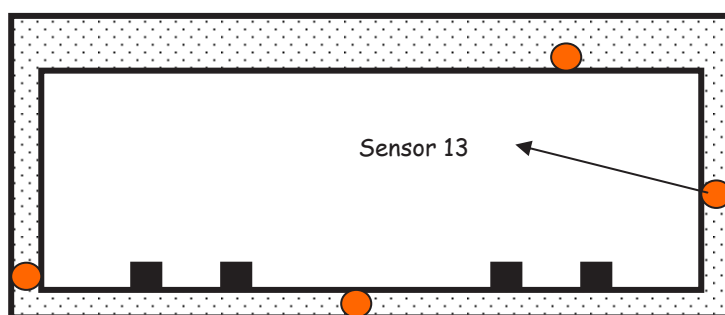


Figura 8.20- Distribuição tipo B dos sensores no túnel.

A monitorização deste túnel ferroviário começou no início de 2009 e, por isso, não há ainda um número significativo de resultados para se poder traçar uma tendência de comportamento corrosivo, apesar de já existirem sensores cujas leituras parecem indicar problemas de corrosão. Os três sensores em causa estão todos colocados nas paredes laterais do lado Este, a meia altura (2,3 m acima do nível dos carris), numa zona de passagem de água antes da construção do túnel. A título de exemplo apresentam-se os resultados medidos pelo sensor nº 13, figuras 8.21 a 8.23:

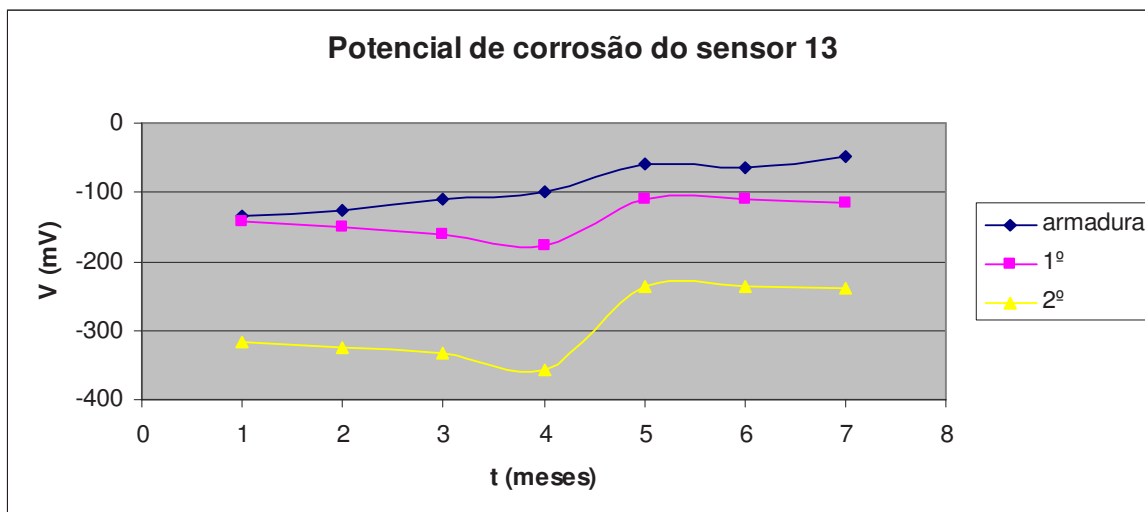


Figura 8.21- Valores dos potenciais de corrosão aos três níveis de profundidade diferentes medidos no sensor nº13 inserido na parede lateral.

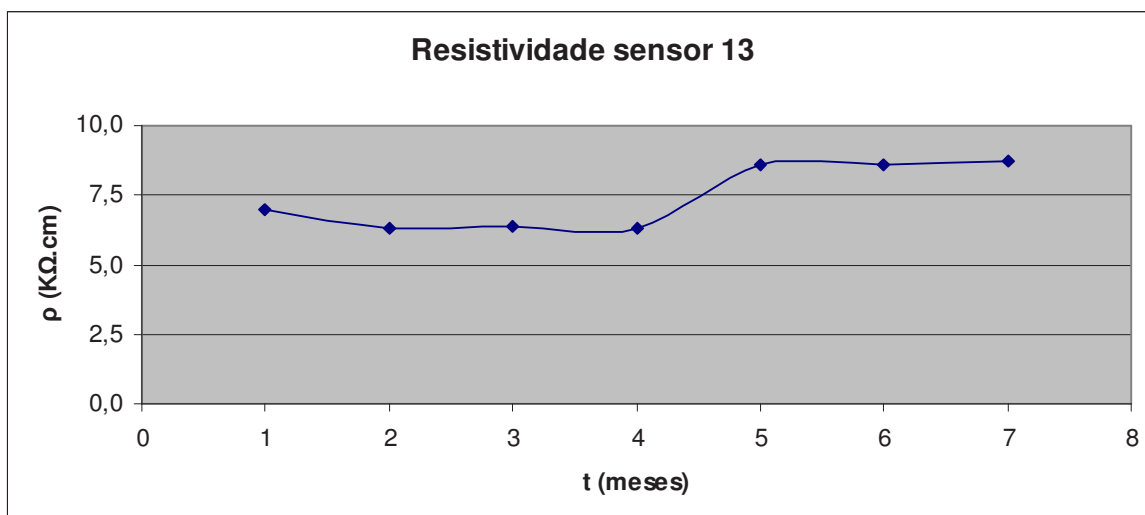


Figura 8.22- Valores da resistividade do betão medidos no sensor nº13, inserido na parede lateral.

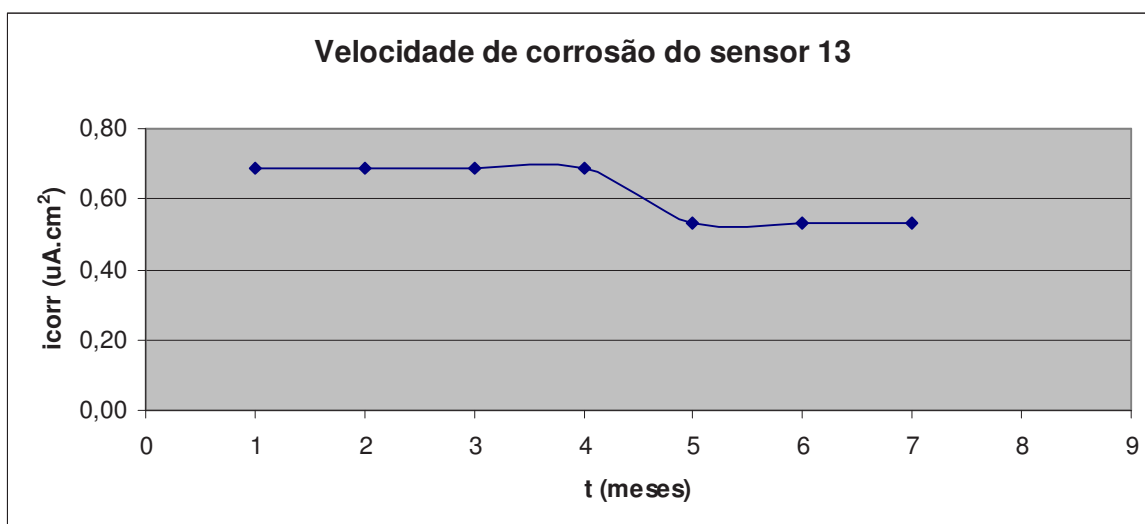


Figura 8.23- Velocidade de corrosão ao nível da armadura no sensor nº13.

Túnel rodoviário

É uma estrutura construída em betão e em betão armado no centro da cidade do Porto. As zonas de entrada e de saída do túnel, com cerca de 250 m cada uma, foram construídas em betão armado, enquanto que a parte do meio foi perfurada na rocha e posteriormente revestida, primeiro por betão projectado e depois por um sistema de anéis de betão com uma espessura de 30 cm. Uma das preocupações do dono de obra relativamente a esta estrutura prendia-se com a impermeabilização do túnel, já que os níveis freáticos na zona de construção estavam acima da cota média do túnel mineiro.

Devido à inexistência de armadura no túnel mineiro, os sensores Monicorr foram modificados para puderem medir simplesmente a resistividade do betão, controlando desta forma a possibilidade de contaminação do betão por água e sais vindos do exterior para dentro da estrutura. A figura 8.24 representa, em esquema, o sensor Monicorr alterado, de forma a poder medir-se a resistividade do betão pelos métodos dos 4 pinos e dois pinos.

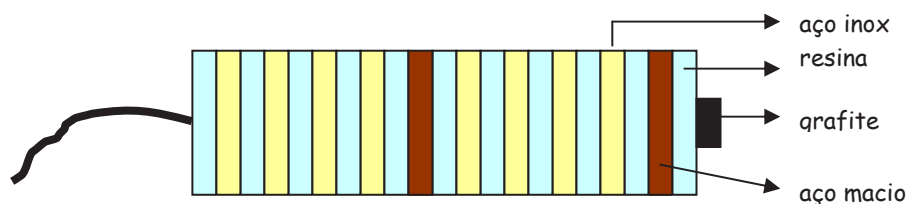


Figura 8.24- Sensor cilíndrico construído com 8 anéis de aço inoxidável e dois de aço macio embebidos em resina.

O sensor em questão é construído numa base de resina epoxídica onde se fixam 8 anéis de aço inoxidável 304 com 2mm de espessura cada um. Nesse mesmo cilindro estão também incorporados dois anéis de aço macio e uma pseudo referência de grafite.

A monitorização do túnel começou em Dezembro de 2007 sem aquisição automática de sinal pelo que as medições foram efectuadas de seis em seis meses. Foram instalados 4 anéis de monitorização, com 4 sensores Monicorr normais para as duas zonas em betão armado e mais 4 anéis com 4 sensores cada um na zona mineira do túnel com os Monicorr modificados. A figura 8.25 representa a posição dos sensores Monicorr modificados num anel de monitorização. A numeração dos sensores é feita no sentido dos ponteiros do relógio na direcção da saída.

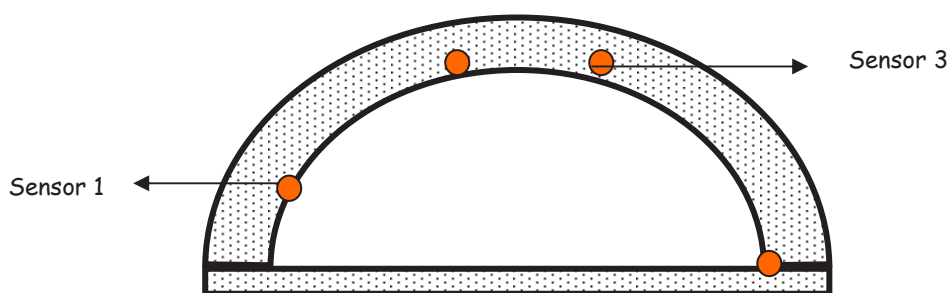


Figura 8.25- Distribuição dos sensores pelos anéis de monitorização D, E, F e G.

Nas zonas do túnel construídas em betão armado os resultados obtidos ao longo destes três anos revelaram armaduras passivadas e resistividades do betão muito acima de 20 K Ω .cm.

Por outro lado todos os 16 sensores colocados no túnel mineiro indicaram desde a primeira avaliação até hoje, valores de resistividade quase todos abaixo de 5 K Ω .cm o que pressupõe pelo menos "contaminação por água". Tal informação tem vindo a ser confirmada pelas pequenas fissuras que vão aparecendo ao longo do túnel mineiro e pela água que escorre através delas. Em face deste problema, o empreiteiro após o primeiro ano de serviço do túnel selou a quase totalidade das fissuras com um gel adequado. No entanto, os sensores continuaram a assinalar valores de resistividade muito baixos e as fissuras e os respectivos escorrimentos continuaram a aparecer. A situação é de tal forma importante que a entidade que gere a obra contactou o empreiteiro no sentido de este resolver o problema de uma forma definitiva. Os gráficos das figuras 8.26 a 8.29 apresentam alguns exemplos dos valores obtidos para a resistividade do betão, medidos pelo método dos 4 pinos, em 4 zonas vizinhas do túnel mineiro.

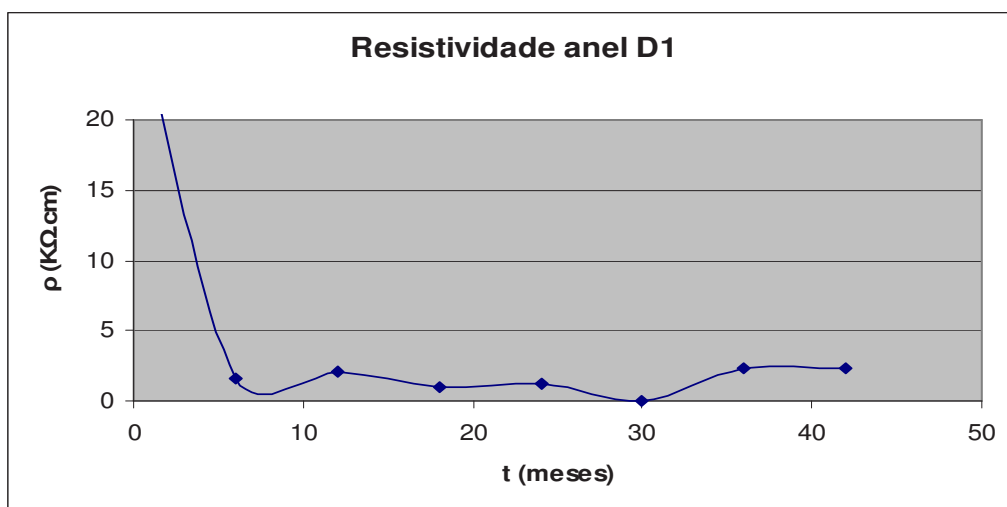


Figura 8.26- Resistividade do betão na zona do anel D sensor 1.

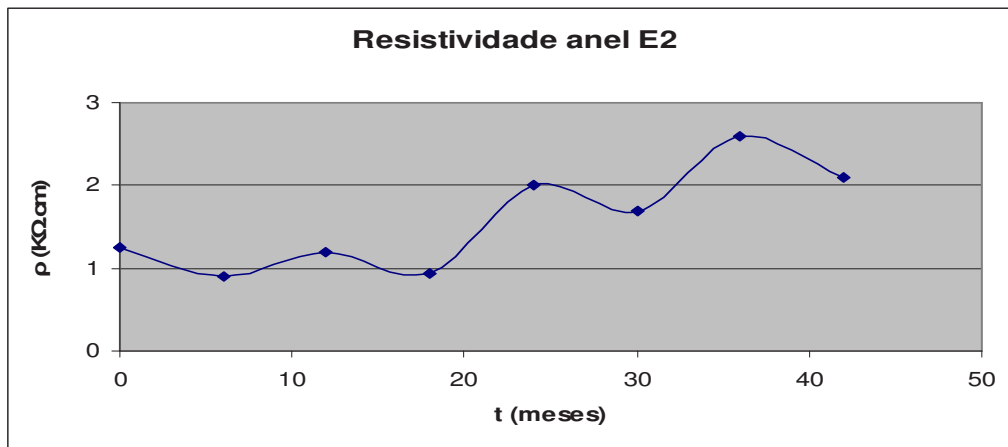


Figura 8.27- Resistividade do betão na zona do anel E sensor 2.

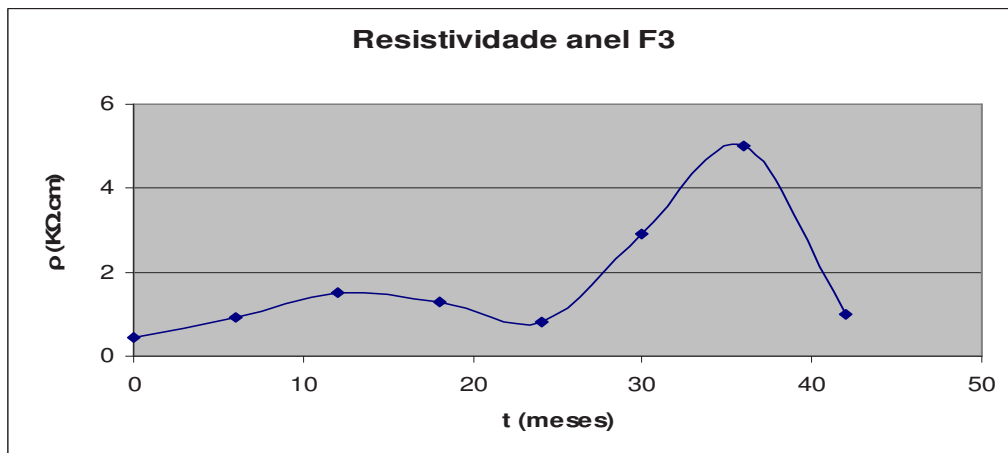


Figura 8.28- Resistividade do betão na zona do anel F sensor 3.

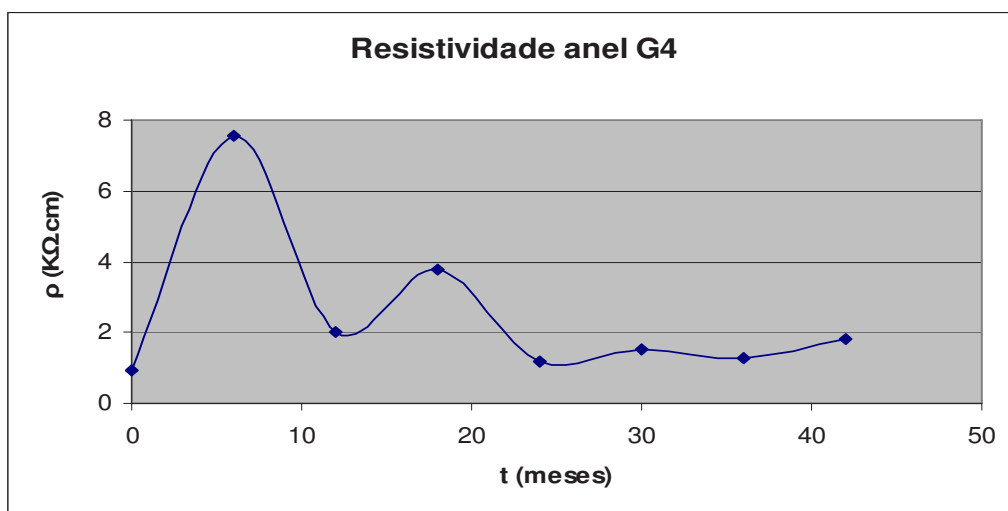


Figura 8.29 - Resistividade do betão na zona do anel G sensor 4.

9. Discussão e conclusões

9.1 Avaliação do sistema de monitorização

Quando comparadas as medições efectuadas com recurso aos equipamentos de laboratório adequados para a medição da resistência à polarização linear, da resistividade do betão e dos potenciais de corrosão, com os resultados obtidos pelo sistema de monitorização Monicorr pode-se concluir:

a) Potenciais de corrosão

Os valores obtidos são exactamente os mesmos, o que significa que o sistema Monicorr mede com elevada precisão os potenciais de corrosão aos três níveis.

b) Resistividade do betão

Para o provete nº3, a maior diferença medida entre os dois aparelhos foi de 0,1 K Ω .cm.

Para o provete nº 5, a diferença máxima medida entre os dois aparelhos foi de 0,3 K Ω .cm.

Para o provete nº4, a maior diferença medida entre os dois aparelhos foi de 0,6 K Ω .cm.

Para o provete nº 6, a maior diferença medida entre os dois aparelhos foi de 3 K Ω .cm.

Em face dos resultados obtidos, constata-se facilmente que as medidas feitas pelo sistema Monicorr da resistividade do betão originam valores sobreponíveis com a medição manual. A média do erro relativo na medição da resistividade do betão para os provetes 3, 4, 5 e 6 foi respectivamente de 12%, 5%, 16% e 15%.

Refira-se também que para a avaliação do estado de corrosão do betão, medir resistividades com um erro absoluto inferior a 3 K Ω .cm, não interfere na avaliação do próprio estado de corrosão. Mais importante que a medição do valor exacto da resistividade é a sua evolução ao longo tempo.

Por tudo isto, parece razoável considerar que também na medição da evolução da resistividade dos provetes o sistema Monicorr prova ser fiável.

c) Resistência à polarização linear

Esta é, sem dúvida, a medida mais difícil de realizar com fiabilidade, já que se trata de medir intensidades de corrente eléctrica da ordem dos microamperes ou até de décimas de microamperes.

Apesar desta dificuldade, os valores obtidos pelo potenciostato Autolab e pelo sistema Monicorr são também praticamente sobreponíveis e apresentam a mesma tendência de comportamento em de todos os ensaios.

Para as 19 medições da resistência à polarização linear efectuadas em cada provete, a média do desvio relativo para os provetes 3, 4, 5 e 6 foi respectivamente de 21%, 42%, 9% e 6%.

Os piores resultados na medição desta grandeza foram os obtidos no provete, onde o sensor do sistema Monicorr não pode ser utilizado pelo facto dos fios do seu cabo eléctrico estarem seccionados. É possível que as ligações eléctricas feitas exteriormente às armaduras se possam ter degradado como decorrer do ensaio, influenciando as medições efectuadas.

Quando comparada a fiabilidade das medições do sistema Monicorr com o sistema EC1 da VTI, no que diz respeito às medições do potencial de corrosão, da resistência à polarização linear e da resistividade do betão conclui-se que o sistema Monicorr é claramente mais fiável e exacto na medição dessas grandezas [102].

Se a comparação relativamente à fiabilidade for feita com dispositivos que apenas medem a velocidade de corrosão por LPR e o potencial de corrosão, como por exemplo o dispositivo *GECOR 6* (Corrosion Rate Meter from Geocisa), verifica-se que as medições da velocidade de corrosão e do potencial de corrosão utilizando o sistema Monicorr, em condições semelhantes, são claramente mais exactas, em pelo menos uma ordem de grandeza [103].

Parece, por isso, que se obtêm medições mais rigorosas destas grandezas quando os sensores estão dentro do betão, do que quando se fazem medições pela superfície

deste, utilizando aparelhos como o *Greccor 6* ou até o *GalvaPulse* instrument da FORCE, [104, 105, 106].

Reforça-se desta forma a ideia defendida de que a monitorização da corrosão de estruturas de betão armado feita com sensores introduzidos dentro do betão reflecte melhor o estado de corrosão da estrutura [107, 108, 109].

Segundo o que foi exposto, tudo parece indicar que o sistema Monicorr faz medições muito fiáveis nas três grandezas medidas, e por isso, pode desempenhar um papel importante na monitorização da corrosão de estruturas de betão armado.

9.2 Avaliação do estado de corrosão dos provetes

O modelo utilizado para explicar o processo corrosivo nos provetes nº 3, 4, 5, e 6 tem duas fases distintas; iniciação e progressão. A iniciação explica o processo de sucção e de difusão dos iões cloreto através da camada de recobrimento até à armadura. A segunda fase de progressão envolve o ataque dos iões cloreto ao filme de passivação do aço, "dissolvendo-o", e provocando a corrosão por picada.

No caso dos provetes nº3 e nº5 será de esperar uma fase de iniciação menos prolongada que a dos provetes nº 4 e nº6 atendendo a que o betão já está contaminado com cloreto de cálcio desde o momento da amassadura, enquanto que nos provetes nº4 e nº6, tal não acontece.

Por outro lado é de esperar que a própria fase de iniciação no provete nº3, seja menor do que a do provete nº5, atendendo às diferentes características físicas e químicas dos dois betões. Igual raciocínio se poderá fazer entre os provetes nº4 e nº6.

Após a chegada dos iões cloreto em número suficiente à superfície da armadura, será expectável que o fenómeno corrosivo se desenvolva de forma semelhante para os dois tipos de betão, nas mesmas condições de contaminação [19].

No que diz respeito à fase de iniciação, será também de esperar um aumento da velocidade de corrosão instantânea medida ao longo do tempo, com a consequente redução dos valores da resistividade, atendendo a que os iões cloreto são muito higroscópicos. Paralelamente, será também previsível uma diminuição dos valores dos

potenciais de corrosão, ilustrando a passagem do estado passivo da armadura para o estado activo.

Terminado o processo de iniciação, a progressão deverá ser caracterizada em todos os provetes, pela estabilização dos valores da velocidade de corrosão instantânea e da resistividade, e pela manutenção dos potenciais de corrosão nos intervalos do estado activo.

Das medições efectuadas aos quatro provetes durante o processo de contaminação, pode-se concluir o seguinte:

a) Parece claro que a contaminação dos provetes nº3 e nº5 com cloreto de cálcio a 5%, durante a amassadura e os ciclos de condensação provocaram, tanto no betão de classe 20/25, como no de classe 30/35, condições para o desenvolvimento do processo corrosivo da armadura, conforme confirmam os valores medidos para as três grandezas [75, 99, 110, 111].

b) Pode-se também concluir que, após a contaminação do betão por iões cloreto, a corrosão da armadura é independente da classe de betão utilizado, já que o fenómeno corrosivo acontece nas duas classes de betão ensaiados (provetes nº3 e nº5). Deve-se, por isso, orientar a protecção do betão armado no sentido de evitar a entrada e a progressão dos iões cloreto.

c) Nos provetes nº3 e nº5 parece também clara a relação entre as três grandezas medidas. Aos aumentos da velocidade de corrosão instantânea parecem quase sempre corresponder diminuições da resistividade e do potencial de corrosão, sendo o inverso também verdadeiro.

d) Os resultados obtidos nas condições dos provetes nº3 e nº5, permitem concluir que a medição das três grandezas atrás referidas tornam possível detectar o início e o desenvolvimento do processo corrosivo dentro do betão armado, utilizando o sistema de monitorização Monicorr.

As primeiras 200h de ensaio nos provetes nº3 e nº5, demonstram uma queda relativamente acentuada dos potenciais de corrosão e da resistividade, enquanto que se verifica um aumento, também significativo, da velocidade de corrosão instantânea, o que parece ser indicativo do início do processo corrosivo.

A partir das 200h de contaminação as condições parecem manter-se, quer no provete nº3 quer no nº5, onde as velocidades de corrosão são superiores em média a $2,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ e a $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, respectivamente. O provete nº5 tem uma resistividade três a quatro vezes superior à do nº3, mas ambos demonstram potenciais de corrosão que indiciam a despasseificação da armadura. Identificam-se duas fases diferentes de comportamento corrosivo, uma primeira durante cerca de 200h (iniciação), e uma segunda até ao fim do ensaio (progressão) conforme o modelo seguido.

As primeiras 700h de ensaio no provete nº4, parecem corresponder à fase de iniciação do processo corrosivo, apesar de só ao fim de 1000h se ter "atingido", à profundidade de 3cm, as concentrações críticas de iões cloreto. Tal pode ter acontecido porque a determinação da percentagem de iões cloreto foi feita apenas em dois momentos, ao fim de 500h e ao fim de 1000h de ensaio. É por isso, possível que o teor crítico de cloretos possa ter sido atingido antes da última medição.

O período de iniciação do processo de corrosão no provete nº4, é cerca de três vezes mais longo que o dos provetes nº3 e nº5. Este resultado pode ser explicado pela diferente forma de contaminação dos betões utilizada nestes ensaios. A diminuição dos valores da resistividade do betão, de $1,3 \text{ K}\Omega\cdot\text{cm}$ para $0,3 \text{ K}\Omega\cdot\text{cm}$, a descida dos valores dos potenciais de corrosão para o estado activo e a velocidade de corrosão a aumentar até $0,9 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, parecem indicar o início do processo corrosivo, aliás como foi verificado com os provetes anteriores.

Após 700h de contaminação, os valores medidos para as três grandezas parecem indicar o desenvolvimento do processo corrosivo, confirmado pelos valores dos potenciais de corrosão na zona da actividade, da resistividade sempre inferior a $0,6 \text{ K}\Omega\cdot\text{cm}$ e da velocidade de corrosão sempre acima de $1,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

No que diz respeito ao provete nº6 tudo parece indicar que o processo corrosivo ainda não se iniciou após 2000h de contaminação. As percentagens de iões cloreto livres medidas em função da profundidade, mostram valores bastante baixos a 2 e 3 cm de profundidade mesmo após as 2000h. Esta classe de betão demonstra, por isso uma elevada resistência à penetração de sais de cloreto e, ao consequente processo corrosivo.

Por outro lado, os valores da resistividade do betão em torno de 10 K Ω .cm, os potenciais de corrosão claramente situados na zona de passivação e a velocidade de corrosão, inferior a 0,3 μ A/cm², parecem confirmar a ausência de fenómenos corrosivos neste provete, de acordo com as imagens fotográficas apresentadas no anexo 3.

O comportamento típico para a fase de iniciação da corrosão no provete nº3 está resumido na tabela 9.1.

Tabela 9.1 Características da fase de iniciação da corrosão para o provete 3

Fase de iniciação provete 3	
Potenciais de corrosão	Diminuição de -200 a -250 mV relativamente à 1ª medida do potencial de corrosão (vs grafite)
Resistividade do betão	Diminuição de 0,6 K Ω .cm relativamente à 1ª medida de resistividade do betão
Velocidade de corrosão	Subida entre 1 e 3 μ A/cm ²

Já para a fase de progressão, o comportamento corrosivo pode ser descrito pelas condições expressas na tabela 9.2.

Tabela 9.2 Características da fase de progressão da corrosão para o provete 3

Fase de progressão provete 3	
Potenciais de corrosão	Entre os -400 e os -550 mV (vs grafite)
Resistividade do betão	Entre os 0,4 e os 0,6 K Ω .cm
Velocidade de corrosão	Entre os 2 e os 3,5 μ A/cm ²

Para o provete nº4 podem-se também definir os comportamentos típicos do estado de corrosão, que são apresentados nas tabelas 9.3 e 9.4.

Tabela 9.3 Características da fase de iniciação da corrosão para o provete 4

Fase de iniciação provete 4	
Potenciais de corrosão	Diminuição de -150 a -200 mV relativamente à 1ª medida do potencial de corrosão (vs cobre sulfato de cobre)
Resistividade do betão	Diminuição de 1K Ω .cm relativamente à 1ª medida de resistividade do betão
Velocidade de corrosão	Subida entre os 0,8 e 1,9 μ A/cm ²

Tabela 9.4 Características da fase de progressão da corrosão para o provete 4

Fase de progressão provete 4	
Potenciais de corrosão	Entre os -400 e os -550 mV (vs cobre sulfato de cobre)
Resistividade do betão	Entre os 0,3 e os 0,6 K Ω .cm
Velocidade de corrosão	Entre a 1,5 e 2,5 μ A/cm ²

Finalmente para o provete nº5 o estado de iniciação e de progressão é resumido nas duas tabelas 9.5 e 9.6.

Tabela 9.5 Características da fase de iniciação da corrosão para o provete 5

Fase de iniciação provete 5	
Potenciais de corrosão	Diminuição de -200 a -250 mV relativamente à 1ª medida do potencial de corrosão (vs grafite)
Resistividade do betão	Diminuição de 0,1 K Ω .cm relativamente à 1ª medida de resistividade do betão
Velocidade de corrosão	Subida entre 0,75 a 1,5 μ A/cm ²

Tabela 9.6 Características da fase de progressão da corrosão para o provete 5

Fase de progressão provete 5	
Potenciais de corrosão	Entre os -300 e os -400 mV (vs grafite)
Resistividade do betão	Entre os 1 e os 2 K Ω .cm
Velocidade de corrosão	Entre a 1,0 e 1,5 μ A/cm ²

Os quadros atrás apresentados expressam apenas as condições de iniciação e progressão do fenómeno corrosivo para os provetes testados nas condições definidas, e não o comportamento geral em qualquer obra de arte em betão armado.

Parece no entanto claro que a medição de apenas duas grandezas, como os potenciais de corrosão e a resistividade do betão, não seria suficiente para avaliar objectivamente o estado de corrosão, [112,113, 114]. Por isso a medição da velocidade de corrosão instantânea, por LPR associada às outras duas grandezas, parece dar uma ideia mais completa do estado de corrosão da estrutura [40].

Estes resultados indiciam que a medição dos potenciais de corrosão, da resistividade do betão e da integração ao longo do tempo da velocidade de corrosão instantânea ($V_{corr,rep}$) [109], realizada de uma forma cíclica e contínua, pode descrever satisfatoriamente o processo corrosivo numa estrutura de betão armado já contaminada ou em fase de contaminação.

Muito recentemente, em 2008, foi desenvolvido um sistema de monitorização da corrosão [115], que introduz uma sonda adicional para a medição do oxigénio disponível dentro betão. Como se sabe [116, 117], a quantidade de oxigénio disponível dentro betão é um factor que influencia a velocidade de corrosão no betão armado. Por outro lado, a medição da quantidade de oxigénio disponível dentro do betão enterrado ou mergulhado, é de mais fácil interpretação do que quando este está exposto ao ar livre, onde muitas das vezes se obtêm resultados contraditórios [116].

Em face do atrás referido, seria importante introduzir também uma sonda sensível à concentração de oxigénio no sensor Monicorr, pelo menos para medições em

estruturas submersas ou enterradas. Desta forma, obter-se-ia uma melhor informação sobre o desenvolvimento do processo corrosivo.

A medição da intensidade da corrente de redução do oxigénio dentro do betão enterrado ou mergulhado pode parecer redundante, já que o seu valor decresce ao longo do tempo e tende para zero ao fim de alguns anos [115]. Por esta razão poder-se-ia pensar que o processo corrosivo deixaria de acontecer e, como tal, a monitorização da corrosão para betões enterrados seria desnecessária.

Existe sempre, no entanto, a possibilidade de acontecerem outros tipos de corrosão como por exemplo: a corrosão negra, microbiológica ou até reacções de alcalis-sílica e por isso, não parece lógico descartar a monitorização da corrosão pelo simples facto de a estrutura estar enterrada ou mergulhada e possivelmente não haver oxigénio disponível ao fim de alguns anos.

Nos dias de hoje não parece ser fácil estabelecer um quadro típico de corrosão para uma qualquer obra de arte, não só pelas condições ambientais que se alteram de estrutura para estrutura, mas também pela influência que variáveis como a qualidade de construção e de projecto têm na durabilidade e comportamento da própria estrutura.

Apesar de todas estas limitações, parece, porém, que o factor mais importante para a impossibilidade actual de conseguir-se prever um comportamento para durabilidade e funcionalidade de uma estrutura em betão armado, no que diz respeito à corrosão, está relacionado com a falta de um registo contínuo dos parâmetros, que permitam analisar o estado de corrosão dessa estrutura, ou seja, a inexistência de monitorização da corrosão de uma forma continuada e contínua [115].

Em Portugal, de que tenhamos conhecimento, a obra de arte com um registo mais longo da evolução dos factores estruturais e do estado de corrosão tem seis anos e doze avaliações no total.

Torna-se por isso impossível, com apenas 12 avaliações, prever com fiabilidade o comportamento geral de uma estrutura ainda mais quando não existem outras estruturas semelhantes monitorizadas, nem tão pouco registos históricos que possam constituir para uma base de dados que permita estabelecer comparações.

A possibilidade de se ter uma política de monitorização estrutural e de corrosão em contínuo, abrangendo 10 a 15% das nossas obras de arte, poderia constituir uma ferramenta poderosa para a criação de uma base de dados que tornasse possível uma previsão segura para a durabilidade dessas estruturas. A tudo isto, poderia acrescer uma mais valia financeira e económica que se poderia tirar de uma gestão mais eficaz na manutenção dessas obras. Para os casos dos provetes nº5 e nº4, por exemplo, podem-se definir linhas de tendência para o comportamento das grandezas avaliadas, como a seguir se demonstra nas figuras 9.1 e 9.2.

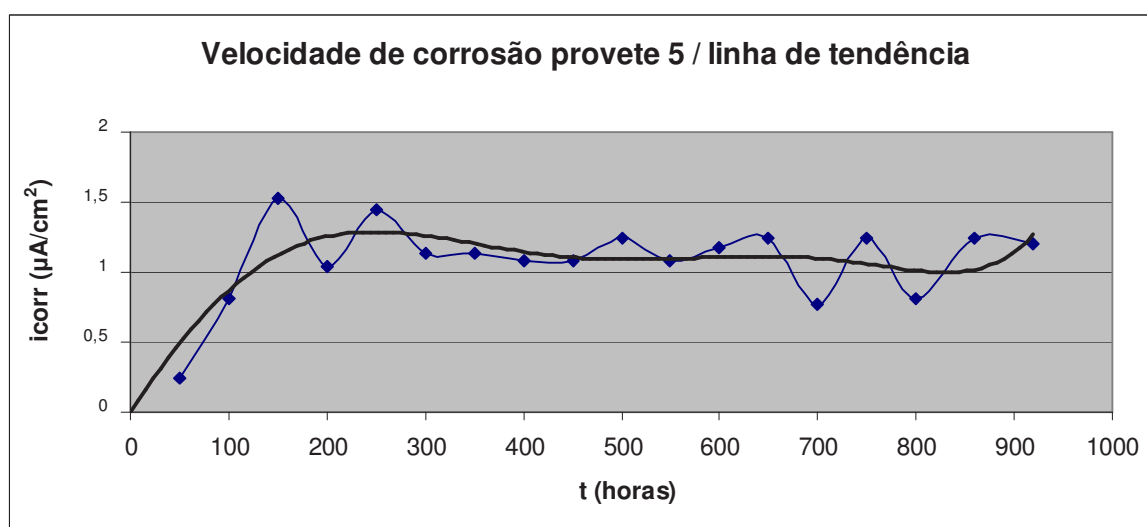


Figura 9.1- Linha de tendência para a velocidade de corrosão no provete nº5.

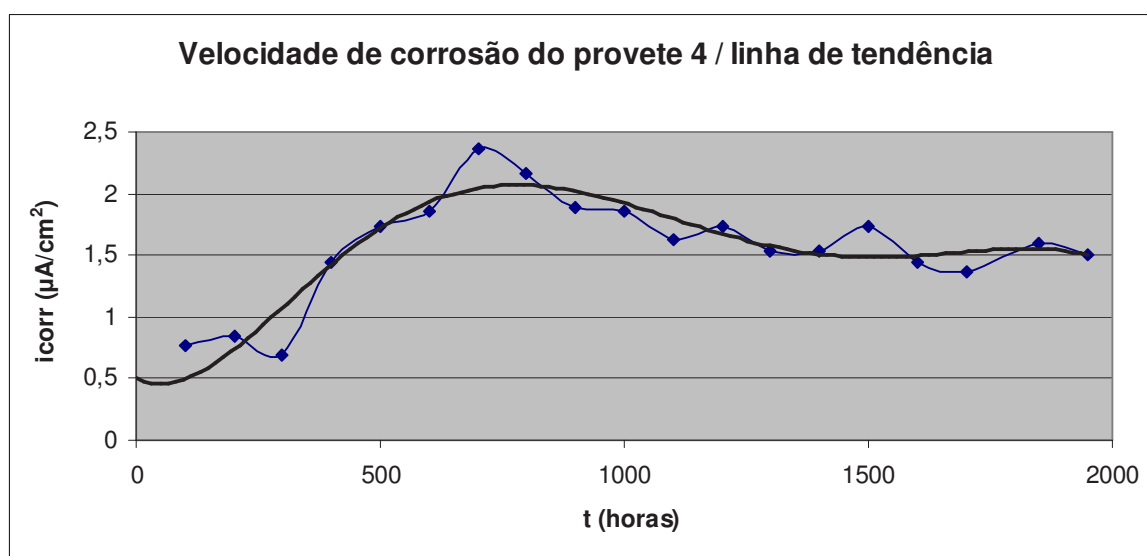


Figura 9.2- Linha de tendência para a velocidade de corrosão no provete nº4.

Observando as linhas de tendência para a velocidade de corrosão instantânea nos provetes nº4 e nº5, verifica-se, em ambos, um comportamento global semelhante que pode ser descrito da seguinte forma: (i) subida dos valores da velocidade de corrosão; (ii) ligeira diminuição dos valores da velocidade de corrosão; (iii) manutenção da velocidade de corrosão. A relação entre a área anódica e catódica na sonda pode explicar esta variação da velocidade de corrosão entre a fase de iniciação e de progressão.

Como as intensidades de corrente anódica e catódica têm de ser iguais durante o processo corrosivo, será de esperar que nas primeiras horas de contaminação a densidade de corrente anódica seja muito superior à densidade de corrente catódica pelo efeito de área. O processo de corrosão por picada é localizado, o que torna a área anódica claramente mais reduzida que a área catódica, influenciando assim a velocidade de corrosão instantânea pelo efeito de área.

Por outro lado, à medida que as picadas se generalizam aumentando a área anódica, a densidade de corrente anódica diminui, fazendo baixar a velocidade de corrosão instantânea, até se atingir um novo equilíbrio que se manterá nestas condições como parece acontecer nos gráficos 9.1 e 9.2.

Parece também claro que a fase de iniciação no provete nº4, é mais prolongada do que no provete nº5 que já se encontrava previamente contaminado com sais de cloreto.

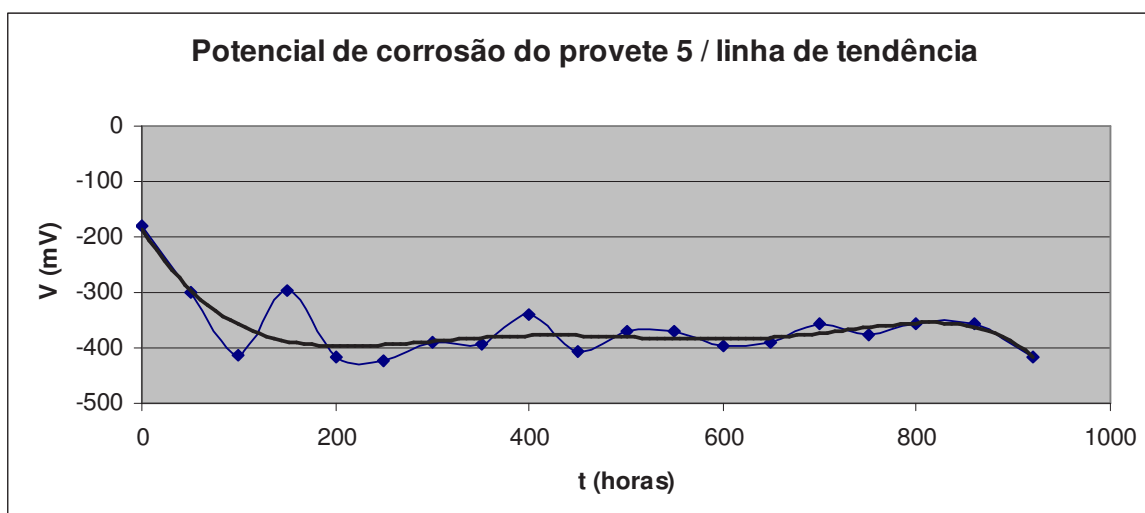


Figura 9.3- Linha de tendência do potencial e corrosão no provete nº5.

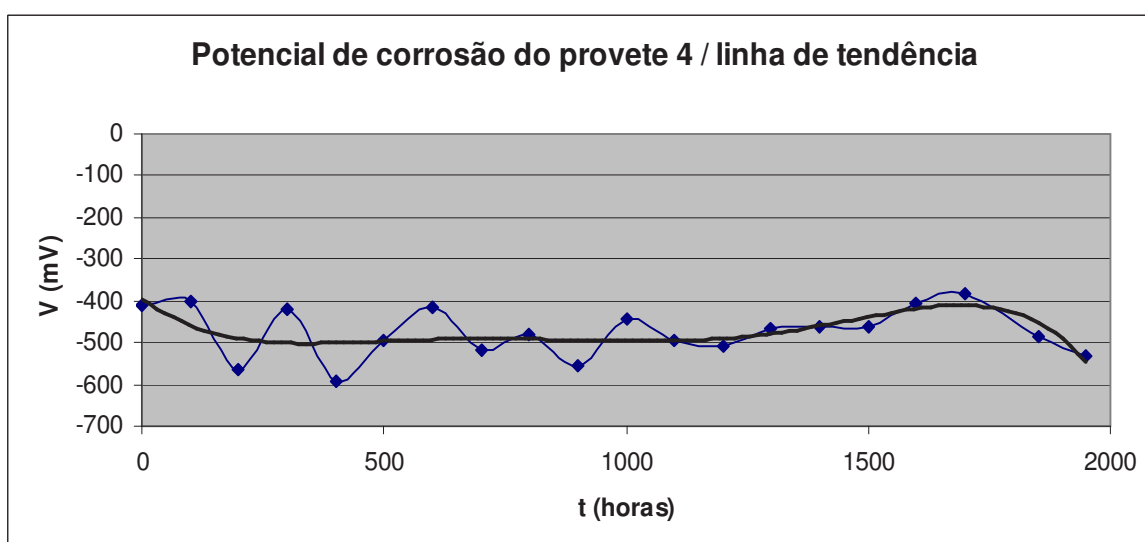


Figura 9.4- Linha de tendência do potencial e corrosão no provete nº4.

A linha de tendência do potencial de corrosão do provete nº5, revela um comportamento mais uniforme do que aquela que descreve o comportamento do potencial no provete nº4, figuras 9.3 e 9.4.

No provete previamente contaminado observa-se a queda do potencial de corrosão, seguida por uma estabilização. No caso do provete nº4, a linha de tendência não indica uma queda do potencial tão acentuada nem uma estabilização do potencial tão evidente. Este comportamento pode ser explicado, pelo facto de o processo de

contaminação com iões cloreto ainda não ter cessado neste provete, influenciando o potencial de corrosão.

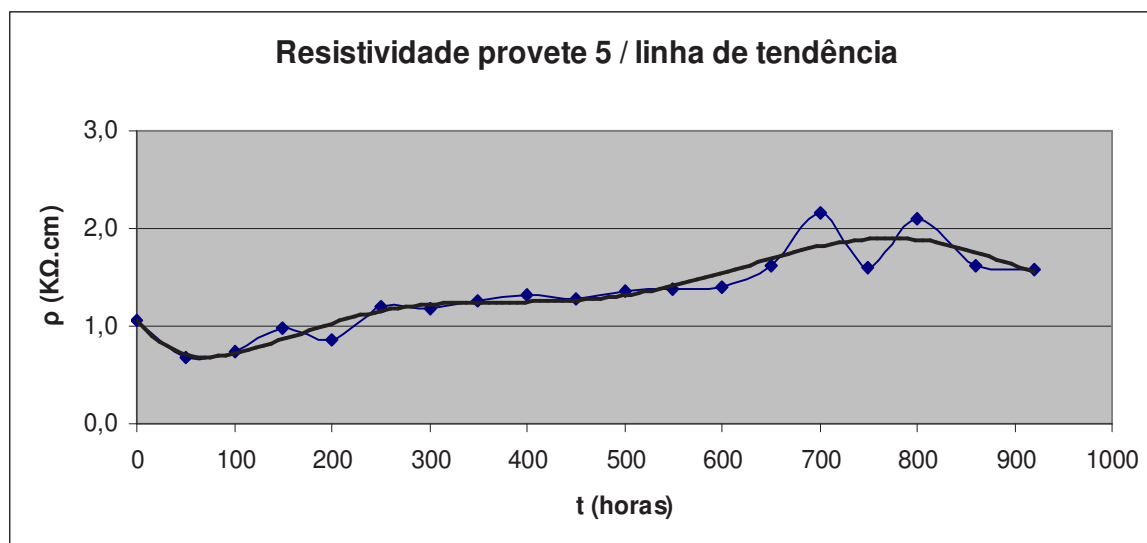


Figura 9. 5- Linha de tendência para o comportamento da resistividade do provete nº5.

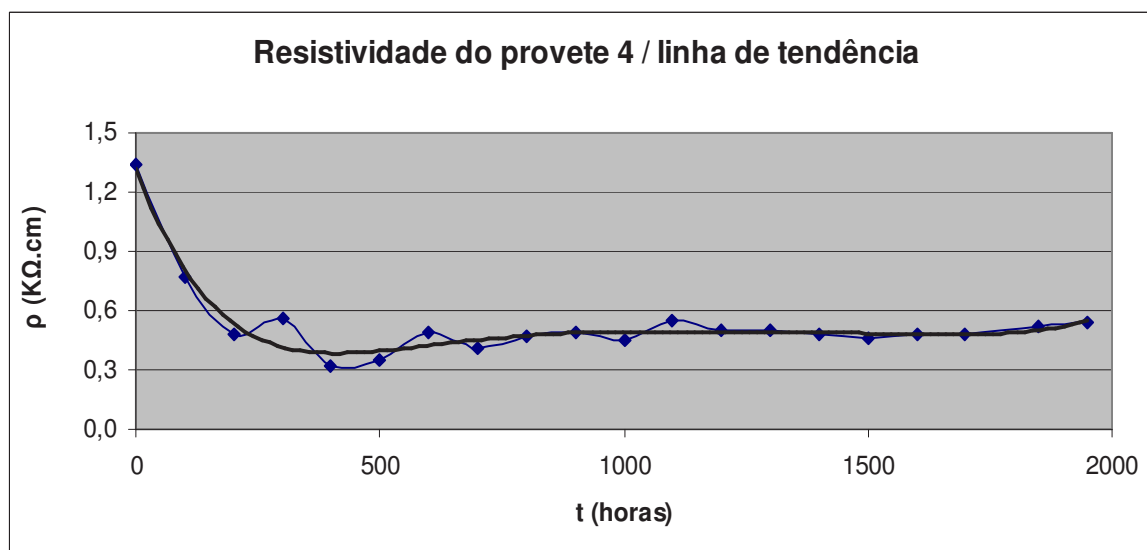


Figura 9. 6 - Linha de tendência para o comportamento da resistividade do provete nº4.

Já para a evolução da resistividade (figuras 9.5 e 9.6), as linhas de tendência indicam um comportamento com pequenas variações após o período de iniciação, novamente mais longo no provete nº4.

As linhas de tendência do comportamento corrosivo apresentadas nas figuras anteriores (9.1 a 9.6), denotam semelhanças com os casos descritos por Martinez e Andrade [114].

O objectivo da monitorização da corrosão em tempo real seria o de conseguir traçar uma curva de tendência, como as anteriores, para cada estrutura no seu meio e a partir daí, poder prever o seu comportamento numa escala de tempo mais alargada.

Mais importante, talvez, fosse o desenho de uma curva de durabilidade que integaria a informação de carácter corrosivo, estrutural e ambiental, de forma a obter um conhecimento mais global do comportamento da estrutura e, por este meio, antecipar problemas e programar correctamente esquemas de manutenção.

Para além disso, a base de dados criada pela análise dos 10% ou 15% de estruturas monitorizadas poderia fornecer a informação necessária para se desenvolverem modelos de comportamento corrosivo ou outros [118].

Poder-se-á perguntar qual seria o custo numa obra de arte da introdução desta tecnologia? - A resposta é fácil de dar, tendo por base o custo da grande maioria das obras de arte monitorizadas em Portugal. Em média, a monitorização corrosiva de uma grande estrutura custa entre 0,005 a 0,01 % do valor total estimado da obra, já incluindo a manutenção do próprio sistema. Os valores atrás indicados, referem-se a casos isolados e não a custos de um sistema geral de monitorização que originaria evidentemente com uma grande economia de escala, caso fosse estendido a um maior número de estruturas.

Aos preços de hoje, a monitorização da corrosão de uma grande obra de arte como a ponte da Arrábida equivaleria ao custo de cinco inspecções a uma passagem superior com 20 m de extensão. Ou então, apenas a duas inspecções e meia, no caso de ser necessário contratar um meio mecanizado que permita aceder do tabuleiro aos outros pontos da estrutura. As vantagens económicas e técnicas da monitorização da corrosão em contínuo são evidentes [119].

9.3 Pseudo referências de grafite dopada

A medição do potencial de corrosão da armadura utilizando uma referência ou uma pseudoreferência exterior é uma técnica utilizada para caracterizar o estado de actividade ou de passividade da armadura, como já se referiu no capítulo 4, (ASTM C876) [48].

Uma das principais limitações desta técnica é a de só poder ser aplicada em estruturas ao ar livre e, mesmo assim, muitas das vezes os resultados obtidos podem originar interpretações contraditórias, já que a elevada resistividade do betão e a própria espessura de recobrimento podem influenciar a medida do potencial de corrosão ao alterarem a resistência eléctrica da camada de recobrimento [48, 120]. Uma das formas de ultrapassar esta dificuldade é pela utilização de eléctrodos embebidos no betão que, à semelhança das referências tradicionais, deverão ter as seguintes propriedades:

- 1) elevada estabilidade do potencial ao longo do tempo;
- 2) obedecer à equação de Nernst (sofrer reacções reversíveis);
- 3) não ser polarizável ou pelo menos muito pouco polarizável.

De todas estas propriedades, a primeira é considerada a mais importante para se obter um eléctrodo de referência.

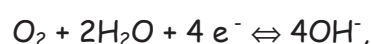
Eléctrodos como o de calomelanos ou prata/cloreto de prata, por exemplo, não só têm elevada estabilidade como também obedecem a todas as outras condições e, por isso, nesta perspectiva, seriam ideais como referências dentro do betão. No entanto, a sua utilização não é recomendável por questões de custo, durabilidade, resistência mecânica e, no caso do calomelanos ainda acrescem as razões ambientais relativas ao mercúrio.

Por estas razões, têm vindo a ser desenvolvidos outros tipos de referências, ou pseudoreferências, como por exemplo, o óxido de manganês/manganês, a grafite e a grafite dopada, o titânio activado, entre outros, como alternativas práticas às verdadeiras referências.

A grafite tem vindo a revelar-se uma boa alternativa, já que é um material de baixo custo, mecanicamente resistente, e é inerte em ambientes de elevada alcalinidade, como os dos betões.

A possibilidade de se utilizar o eléctrodo grafite em matriz cimentícia como pseudo-referência melhorando se possível as características gerais da grafite como a sua estabilidade e elevada sensibilidade ao oxigénio, abre a possibilidade de se conseguir mais uma alternativa, quando quisermos introduzir uma referência dentro do betão.

O potencial da grafite relativamente ao eléctrodo calomelanos dentro do betão está compreendido entre -40 mV e -130 mV [121, 122]. O potencial em circuito aberto (OCP), da grafite dentro do betão pode ser considerado como um potencial misto, em que uma das semi-reações é a redução do oxigénio. Desta forma, o OCP depende essencialmente da quantidade de oxigénio dissolvido no electrólito e do pH [123, 124]:



Termodinamicamente esta reacção apresenta a seguinte relação entre o potencial e a quantidade de oxigénio disponível[125]:

$$\Delta E / \Delta \log P_{\text{O}_2} = 2,3 \text{ RT} / 4\text{F} = + 115 \text{ mV}$$

Da mesma forma, a maior ou menor alcalinidade do electrólito influencia também o valor do potencial, segundo a expressão:

$$\Delta E / \Delta \text{pH} = 2,3 \text{ RT} / 4\text{F} = - 59 \text{ mV}$$

A tabela 9.7 apresenta os valores experimentais obtidos para a sensibilidade ao oxigénio e pH, de eléctrodos de grafite comercial introduzidos dentro de betão [125].

Tabela 9.7: Sensibilidade da grafite comercial ao oxigénio e pH

Factor de sensibilidade	Grafite comercial dentro do betão
$\Delta E / \Delta \text{pH}$	- 40 mV
$\Delta E / \Delta \log P_{\text{O}_2}$	+ 115 mV

Como termodinamicamente, dentro do betão, as reacções nos eléctrodos de grafite não são reversíveis, pode acontecer que diferentes tipos de grafite possam apresentar diferentes sensibilidades à concentração de oxigénio e variação de pH [126]. A presença ou ausência de grupos funcionais ligados à superfície da grafite tem influência nos valores do potencial e na estabilidade dos eléctrodos, pelo que a distinta origem e pureza da grafite pode produzir eléctrodos com características muito diferentes [126].

No entanto, e apesar do que atrás se referiu, os eléctrodos de grafite reúnem as seguintes características [127]:

- a) elevada estabilidade ao longo do tempo;
- b) baixa polarização pelo menos para valores de pH iguais ou inferiores a 13;
- c) pequena sensibilidade aos iões cloreto;
- d) elevada sensibilidade à variação do teor de oxigénio;
- e) sensibilidade ao pH.

Relativamente aos eléctrodos de grafite dopada produzidos durante este trabalho, poder-se-á esperar que pelo menos as características mais favoráveis dos eléctrodos de grafite (boa estabilidade, baixa polarização, reduzida sensibilidade aos cloretos) se mantenham, como parecem comprovar os resultados obtidos.

9.3.1 Potencial da grafite dopada numa solução saturada de hidróxido de cálcio

Dos eléctrodos construídos com diferentes percentagens de grafite e diferentes colectores e, cujas variações do OCP em função do tempo foram apresentadas no capítulo anterior, pode-se verificar que:

- a) Os OCP dos eléctrodos de grafite dopada medidos relativamente ao eléctrodo de calomelanos, na solução saturada de hidróxido de cálcio, apresentaram diferentes patamares de estabilidade.

Nos eléctrodos gCu 0,75, o potencial variou em torno de -100 mV ou pelo menos evolui para esse valor a partir dos 250 dias.

Para os eléctrodos gCu 0,5, o potencial variou em torno de -100 mV, (dois eléctrodos), e em torno de -250 mV para os outros dois eléctrodos.

Nos eléctrodos gi 0,33, os potenciais oscilaram em torno de -68 mV relativamente ao calomelanos.

Finalmente os valores dos potenciais dos eléctrodos gi 0,30 e gg 0,30 oscilaram respectivamente em torno de -53 mV e -87 mV, também relativamente à referência de calomelanos.

b) Há uma manifesta relação entre a temperatura e os valores do potencial para os eléctrodos gi 0,33, gi 0,3 e gg 0,3 nesta solução. Observa-se que a ligeiros aumentos da temperatura do meio correspondem pequenas diminuições do potencial dos eléctrodos de grafite dopada, sendo o inverso também verdadeiro.

c) A estabilidade dos eléctrodos nesta solução aumenta com a diminuição da percentagem de grafite relativamente à massa de cimento. O material do colector influencia a estabilidade dos eléctrodos, tendo o aço inoxidável e a grafite mostrado melhor desempenho que o cobre.

d) A elevada estabilidade dos eléctrodos gi 0,33; gi 0,30 e gg 0,30 na solução aquosa de hidróxido de cálcio saturada é muito próxima da apresentada pela referência de Mn/óxido de Mn nas mesmas condições.

9.3.2 Curvas de polarização

Com o propósito de estudar o comportamento destes eléctrodos de grafite dopada em meios oxigenados e não oxigenados, assim como a sua sensibilidade à presença de iões cloreto para pH=12 e pH=13, foram obtidas várias curvas de polarização com o eléctrodo gi 0,3. Os resultados permitem concluir o seguinte:

a) Os valores da densidade de corrente medidos ao potencial de E_{corr} , estão compreendidos entre 10^{-6} e 10^{-5} Amperes, o que significa que os eléctrodos são muito pouco polarizáveis nas soluções testadas.

b) Nas soluções não oxigenadas, a inclinação das rectas que representa a zona catódica linear das curvas de polarização, tem o mesmo declive (1,6) para todas as

soluções. Tal resultado sugere que a reacção catódica é a mesma para todas as soluções estudadas.

c) Por outro lado, para as mesmas soluções, a inclinação das rectas que representa a zona anódica linear das curvas de polarização tem também um valor fixo de $(-1,6)$, o que reforça a ideia da reacção anódica ser também a mesma para todas as soluções testadas.

d) Para as soluções oxigenadas, os declives das rectas catódicas variaram entre 1,5 e 1,7, enquanto que o declive das rectas anódicas variou entre -1,5 e -1,8.

A grande semelhança entre os declives catódicos nas soluções arejadas e não arejadas permite concluir que apesar do oxigénio não estar presente na solução onde foi borbulhado azoto, a envolvente cimentícia do eléctrodo parece ter funcionado com uma reserva de oxigénio, alimentando desta forma a reacção catódica.

e) A semelhança dos declives das rectas anódicas nas soluções com e sem oxigénio faz supor que a reacção anódica ou reacções anódicas serão também as mesmas.

f) Tudo indica, por isso, que o potencial medido seja o resultado de um potencial misto onde a reacção catódica envolva a redução do oxigénio e a reacção anódica o resultado de outras reacções entre as substâncias presentes na matriz cimentícia do eléctrodo.

9.3.3 Potenciais em circuito aberto

Na tabela 7.6 estão apresentados os valores de OCP dos eléctrodos de grafite dopada medidos em soluções de cloreto de sódio a diferentes concentrações, a diferentes pH e teores de oxigénio.

Os resultados obtidos permitiram verificar que:

- a) Há uma diminuição do valor do potencial com o aumento da concentração de cloreto de sódio na solução;
- b) Há uma diminuição do valor de potencial quando aumenta o pH da solução;
- c) Há uma diminuição do potencial quando diminui o teor de oxigénio na solução.

É de referir que os resultados são consistentes com o facto de o OCP ser resultado de um potencial misto envolvendo a redução do oxigénio, de acordo com a reacção seguinte:



e um processo anódico que seria a semi-reacção de oxidação que envolve alguma ou algumas das substâncias presentes na massa cimentícia, que rodeia o eléctrodo.

A admissão desta hipótese resulta também da análise dos potenciais de redução das principais substâncias presentes no sistema em estudo (eléctrodo e electrólito), nomeadamente, água, cloreto de sódio e constituintes principais do cimento (óxidos de cálcio, silício, magnésio, alumínio e ferro).

Desta forma, sendo o OCP resultado de um processo misto, as suas variações podem ser explicadas com base na variação da cinética dos processos envolvidos. Na figura 9.7 é apresentada uma representação esquemática de diagramas de Evans para o processo em estudo.

A diminuição de oxigénio na solução, pelo efeito da presença do azoto ou resultado de uma diminuição da sua solubilidade por aumento da concentração de cloretos, conduz a um aumento da polarização por concentração da semi-reacção de redução do oxigénio, diminuindo o OCP do sistema, figura 9.7.

Por outro lado, o aumento do pH faz com que haja uma deslocação da curva catódica para valores mais negativos, resultando na diminuição do potencial de equilíbrio da redução do oxigénio, figura 9.7.

Em termos de aplicação deste tipo de eléctrodos a sistemas de monitorização da degradação de estruturas de betão armado, é de referir que os resultados obtidos têm as seguintes implicações.

Em primeiro lugar o OCP não é uma função directa da concentração de iões cloreto. A variação do OCP com a concentração de cloretos resulta da diminuição da solubilidade de oxigénio, com o aumento do teor de cloretos em solução.

Todavia, a diminuição do OCP do eléctrodo com o aumento do teor de iões cloreto, pode levar a que se tirem conclusões menos exactas sobre o estado passivo activo das armaduras de uma estrutura que esteja a ser continuamente contaminada com iões cloreto. Assim, na utilização deste tipo de eléctrodos em situações de monitorização onde é previsível a contaminação da estrutura com iões cloreto, dever-se-á ter em conta este efeito.

Por outro lado, e de forma inversa, o aumento do OCP quando se diminui o pH do meio torna a avaliação mais segura quando existe uma situação de degradação da estrutura por carbonatação.

Neste caso, a diminuição do pH da estrutura fará aumentar o OCP do eléctrodo e o alerta da transição activo/passivo acontece com uma maior folga.

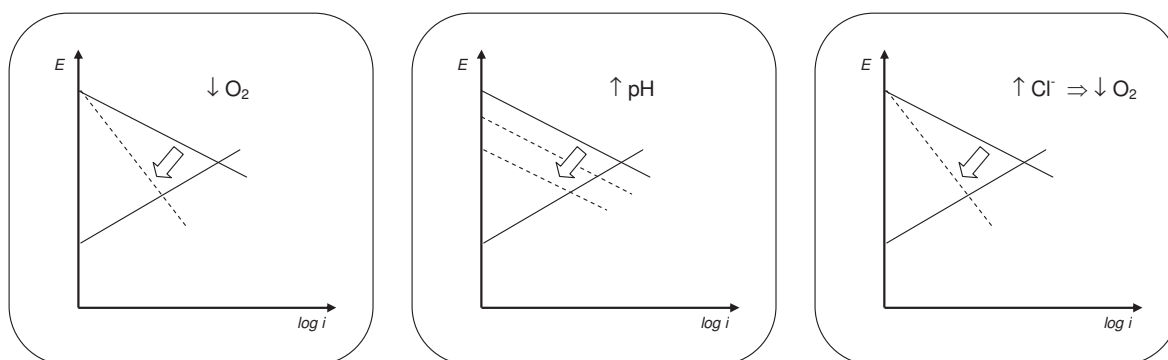


Figura 9. 7 - Comportamento do potencial em função da variação do pH, da salinidade e da quantidade de oxigénio disponível em diagramas de Evans

9.3.4 Grafite dopada em betão contaminado com sais de cloretos

Provetes nº3 e nº5

a) No caso do provete nº3, os potenciais de corrosão da armadura medidos aos dois níveis relativamente aos eléctrodos de grafite dopada, gi 0,30 e gg 0,30, registam valores cerca de 100 mV mais positivos do que os obtidos com os eléctrodos de cobre/ sulfato de cobre, quer interno quer externo.

b) Para o provete nº5, os valores dos potenciais de corrosão das armaduras, medidos relativamente ao eléctrodo gi 0,3 são em média +100 mV, mais positivos do que os

medidos relativamente ao cobre/sulfato de cobre montado exteriormente, e cerca de +50 mV que a referência de cobre/sulfato de cobre embebida no betão.

c) No caso do provete nº3, com betão de classe 20/25, não existem diferenças na medição do potencial de corrosão, em relação a uma referência externa ou interna semelhante, possivelmente devido ao reduzido valor da resistividade do betão neste provete. O mesmo já não acontece para o provete de betão de classe 30/35, onde é clara a diferença entre a medição do potencial de corrosão da armadura efectuada relativamente a uma referência exterior ou interior. Parece, por isso, que a resistividade do betão contaminado tem influência nos valores dos potenciais de corrosão medidos.

d) Os potenciais de corrosão das armaduras medidos relativamente à grafite dopada demonstraram um comportamento muito semelhante aos obtidos utilizando a referência de cobre/sulfato de cobre para os dois provetes. Parece, por isso, que o eléctrodo de grafite dopada apresenta pouca sensibilidade aos iões cloreto neste meio e pode desta forma ser utilizado como referência em estruturas de betão armado contaminadas com sais de cloretos.

Provetes nº4 e nº6

a) No provete nº4, parece ser possível distinguir o avanço dos iões cloreto na camada de recobrimento do betão. As sondas colocadas mais próximas da superfície do provete demonstram potenciais de corrosão ligeiramente mais negativos do que as sondas colocados mais abaixo.

b) À medida que a contaminação com cloretos avança, os potenciais de corrosão medidos exteriormente e interiormente ao provete de betão pelos dois eléctrodos de cobre/sulfato de cobre parecem aproximar-se.

c) A contaminação da camada de recobrimento parece, também neste provete influenciar, o valor do potencial de corrosão.

d) No provete nº6 observa-se que o comportamento do eléctrodo de grafite dopada é muito semelhante ao das outras referências, pelo menos durante as primeiras 1600h de contaminação.

9.3.5 Comportamento do eléctrodo gi 0,3

O melhor desempenho conseguido com este eléctrodo de grafite dopada com cimento quando comparado com os eléctrodos de grafite simples, pode de alguma forma ser explicado pelo método construtivo utilizado, onde a grafite comercial em pó, foi misturada com cimento, produzindo-se depois uma "argamassa de grafite" quando se junta a água.

Parece claro que a quantidade útil de grafite disponível para a reacção de redução do oxigénio neste tipo de eléctrodo é superior à dos eléctrodos de grafite em barra ou em disco, atendendo ao tamanho e à distribuição das partículas de grafite utilizadas.

Por outro lado, a própria estrutura porosa da argamassa por onde a grafite em pó se distribui, pode funcionar como um reservatório de oxigénio, ou até como uma envolvente cujas características químicas tornam o funcionamento do eléctrodo mais estável [128]. A relação entre o valor do potencial do eléctrodo e a percentagem de grafite pode, assim, ser explicada pela quantidade de oxigénio disponível nos poros do eléctrodo.

Desta forma, os eléctrodos com maior percentagem de grafite terão menor porosidade e, por isso, menos oxigénio disponível, exactamente pelo facto de a própria grafite também preencher parte desses poros, de forma eficaz atendendo à sua granulometria.

9.4 Métodos de medição da resistividade

Considerando o factor de célula do sistema Monicorr para a medição da resistividade do betão pelo método dos dois pinos, obtêm-se resultados muito semelhantes aos obtidos pela técnica de Wenner ou dos 4 pinos, nas mesmas condições de ensaio. Não existem, por isso, diferenças nos resultados obtidos para a medição da resistividade do betão pelas duas técnicas.

9.5 Potencial de corrosão/superfície exposta de varão

Em face dos resultados obtidos no provete nº1, não parece ser possível, através das medições dos potenciais de corrosão, distinguir os varões com diferentes superfícies expostas no betão. Vários autores afirmam que o potencial de corrosão da armadura é muito influenciado por factores como a espessura de recobrimento e a resistividade do betão [129].

Se do ponto de vista teórico, o potencial de corrosão é uma medida de carácter termodinâmico dependendo apenas do metal e da zona do meio em contacto com o esse metal e, por isso, "praticamente" independente da velocidade de corrosão, esperar-se-ia que a dimensão da interface metal/betão, pudesse de alguma forma alterar as características dessa zona, influenciando o potencial de corrosão medido, o que não se veio a verificar.

Do ponto de vista inspectivo, tal conclusão significa que medindo apenas o potencial de corrosão da armadura, não se consegue saber, se a área de varão oxidada é extensa ou não, como já teoricamente se previa.

9.6 Contaminação rápida do betão com sulfatos

Inúmeros são os problemas de corrosão registados em estruturas de betão armado sujeitas a ambientes ricos em dióxido de enxofre, como por exemplo, as chaminés das centrais termoeléctricas que queimam carvão ou fuel óleo. O problema é pouco divulgado, já que as empresas deste ramo não reconhecem facilmente este tipo de falhas.

A primeira ideia desta tese, no que diz respeito aos sulfatos, estava relacionada com a avaliação do desempenho do sistema de corrosão Monicorr num betão exposto a uma atmosfera rica em dióxido de enxofre. Para tal, e como foi referido no capítulo 6, recorreu-se à monitorização de um provete de betão e utilizou-se a câmara de contaminação de dióxido de enxofre do Departamento de Engenharia Civil da Universidade Nova de Lisboa.

As condições de contaminação do provete foram adaptadas da norma G 87-02 ASTM [98] que avalia a resistência de revestimentos orgânicos a este tipo de atmosfera, já que não foi encontrada nenhuma norma para este tipo de ensaios no betão armado.

As normas disponíveis para avaliar o comportamento do betão quando exposto a meios ricos em iões sulfato, são as normas ASTM C 452 [130], e ASTM C 1012 [131], embora a norma ASTM 452 não possa ser aplicada a cimentos Portland.

Essencialmente para os betões produzidos com cimento Portland, a norma utilizada é a ASTM C 1012 que grosso modo, coloca os provetes de betão dentro de uma solução de sulfato de sódio a 50 g/L, durante seis meses, ao fim dos quais se mede a expansão que o provete sofreu [131].

Testes mais rápidos foram elaborados por Cohen e Mather [132], que propõem várias alterações ao processo de contaminação como a manutenção do pH da solução durante todo o ensaio, o aumento da temperatura e da concentração da solução ou a alteração da área dos provetes exposta aos iões sulfato.

Outro autor [133] propôs um ataque ao betão em ciclos de imersão durante 2h numa solução de sulfato de sódio a 16% em massa, seguida de um período de secagem de 10h a 15h à temperatura de 105°C.

Nenhum destes testes representa, na realidade o ambiente de um betão armado numa chaminé de uma central termoeléctrica, e foi por essa razão que se desenvolveu o primeiro método de contaminação do betão com SO_2 , já descrito no capítulo 6.

No entanto, a metodologia desenvolvida para contaminar rapidamente provetes de betão numa atmosfera rica em dióxido de enxofre mostrou ser claramente ineficaz. Após 280 dias de contaminação, as medições de carácter corrosivo efectuadas pelo sistema Monicorr demonstraram não haver corrosão e, a medição da percentagem de ião contaminante no betão a 1 e a 2cm de profundidade revelou também ser insignificante.

Por esta razão, e por não ser mais possível terminar em tempo útil desta tese o ensaio nas condições atrás referidas, optou-se modificar o método de contaminação neste tipo de ensaio.

O mecanismo e o modelo escolhido para explicar a degradação do betão quando sujeito a meios ricos em iões sulfato, foi proposto por Atkinson e Herne [134].

O modelo prevê duas fases, a primeira controlada pela velocidade de difusão dos iões dentro do betão, que provocará pequenas expansões dentro dos poros da estrutura devidos à formação de etringite e gesso. É uma segunda fase, que prevê a formação acelerada de etringite e de outros cristais provocando a formação de fissuras e, mais tarde, a própria desagregação do betão [135].

Este modelo foi testado no NIST (National Institute of Standards and Technology), por Pommersheim e Clifton [136], e apresentou elevada concordância com os resultados experimentais obtidos.

A velocidade de degradação do betão descrita neste modelo depende grandemente do coeficiente de difusão dos iões sulfato para dentro do betão [137] e, por isso, se esse factor for avaliado pode-se ter uma medida exacta da resistência do betão ao ataque por sulfatos.

Neste contexto foi desenvolvida a metodologia designada por S2, com o objectivo de testar a resistência do betão à penetração dos iões sulfato. A metodologia S2 assegurou ser possível em 72h contaminar um betão de classe 30/35 com percentagens de iões sulfato superiores a 1,2% em massa de cimento entre 1 e 2cm de profundidade.

Por outro lado, e ao fim do mesmo tempo para o betão de classe 20/25, a contaminação conseguida entre 2 e 3cm de profundidade foi superior a 1,5% em massa de cimento.

Os resultados obtidos permitem afirmar que a metodologia S2 pode servir para avaliar a resistência do betão ao ataque por sais sulfato. O protocolo do ensaio S2 é apresentado no anexo 4.

Da mesma forma, a metodologia S1 teve como objectivo testar o comportamento do betão armado num ambiente mais próximo ao de uma chaminé de uma central termo-eléctrica. Não é possível ainda apresentar resultados conclusivos deste ensaio porque este continua a decorrer após ter sido reiniciado 3 vezes devido a avarias da câmara

de contaminação. Os resultados obtidos após a última avaria da câmara parecem indicar contaminação do betão e corrosão da armadura.

10. Sugestões de trabalho futuro

Num futuro próximo seria importante introduzir no sistema de monitorização Monicorr uma sonda sensível à concentração de oxigénio livre, com o objectivo de se obter uma melhor caracterização do processo corrosivo do betão.,

Seria também importante actualizar o software do sistema de forma a permitir o desenho de MCD's ("Monitoring Control Diagram", Ecorr em função do log Rp). Desta forma, eliminar-se-iam os problemas de interpretação das medições de Ecorr e Rp em função do tempo, e poder-se-ia estender a aplicação da avaliação qualitativa dos potenciais de corrosão a outras situações, para além daquelas definidas pela norma ASTM - C 876, [138, 139].

Uma outra pista a explorar prende-se com o desenvolvimento de um sistema de monitorização sem fios, à semelhança dos referidos por Wu e Wu Wencau [140]. No entanto, problemas relacionados com a durabilidade das baterias, ruído e retransmissão de sinal tornam esta tecnologia ainda demasiado cara e falível para poder ser introduzida no mercado.

No projecto de desenvolvimento dos sensores Monicorr a opção sem fios que usa uma plataforma electrónica denominada por ZigBee, já foi tentada. Infelizmente, os resultados obtidos não foram os melhores, já que existem problemas de transmissão de sinal de sensor para sensor, devidos muitas das vezes à blindagem que a própria estrutura de betão armado faz à transmissão do sinal electromagnético.

Finalmente, mas não menos importante, mais trabalho é necessário para uma completa caracterização das pseudo referências de grafite dopada com cimento.

Referências Bibliográficas

- [1] FONTANA, M. G. *Corrosion Engineering*. 3ª edition, McGraw-Hill International Editions, Singapore, 1987.
- [2] GENTIL, V. *Corrosão*. 3ª ed. LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, 1996.
- [3] WOODWARD, R., J., WILLIAMS, F., W. *Collapse of Ynys-y-Gwas Bridge, West Glamorgan*. Proc. Instn. Civ. Engrs, Part 1, 1998.
- [4] SIMON, P. *Improved Current Distribution due to Unique Anode Mesh Placement in a Steel Reinforced Concrete Parking Garage Slab CP System*. NACE Corrosion. Paper nº 04345, 2004.
- [5] ISECKE, B. *Collapse of Berlim Congress Hall Prestressed Concrete Roof*. Materials Performance, 1982.
- [6] ARYA, C. and WOOD, L. A. *Concrete Society Technical Report 44. Relevance of Cracking to the Corrosion of Steel Reinforcement*. The Concrete Society.
- [7] BROOMFIELD, J. *Corrosion of Steel in Concrete Understanding, Investigation and Repair*. 2nd edition, Taylor & Francis, 2007.
- [8] BERTOLINI, L., ELSENER, B., PEDEFERRI, P. and POLDER, R., *Corrosion of Steel in Concrete, Prevention, Diagnosis, Repair*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003.
- [9] BICZOC, I. *Concrete Corrosion and Concrete Protection*. Akademiai Kiadó, Budapest, 1964.

- [10] GUMMOW, R. A., WAKELIN, R. G., and SEGALL, S. M. AC Corrosion - New Challenge to Pipeline Integrity., *NACE Corrosion 98. Paper N° 566*, 1998.
- [11] NIJLAND, T. G., SIEMES, A. J. Alkali-Silica Reaction in the Netherlands: Experiences and Current Research, *Heron*, 47 (2), (2002), 81-86.
- [12] LEA, F. M. *The Chemistry of Cement and Concrete*. Edward Arnold Glasgow 3^a edition, 1970.
- [13] DIN-4030 *Assessment of Water, Soil and Gases for their Aggressiveness to Concrete; Collection and Examination of Water and Soil Samples*, June, 1991.
- [14] KNOFEL, D., *Corrosion of Building Materials*. Van Nostrand Reinhold. New York, 1978.
- [15] CONCRETE MANUAL. United States Department of Interior, Bureau of Reclamation. 7th Ed., pp 174, 1963.
- [16] EN 206-1:2000, Concrete - Part 1: Specification, Performance, Production and Conformity. E. C. for standardization, 2000.
- [17] KROPP, J. and HILSDORF., H., J., *Performance Criteria For Concrete Durability*. Rilem Report 12. Publ. E& FN Spon London, 1995.
- [18] PAGE C. L., SHORT, N. R. and HOLDEN, W. H. The Influence of Different Cements on Chloride Induced Corrosion of Reinforcing Steel. *Cement and Concrete Research*, 16, (1986) 79-86.

- [19] HAUSMANN, D. A. Steel Corrosion in Concrete: How Does it Occur? *Materials Protection* 6, 1967.
- [20] BS 1881-124: 1988 Testing Concrete. Methods of Analysis of Hardened Concrete.
- [21] ACI 2001. *Protection of Metals in Concrete Against Corrosion*. Reported by ACI committee 222 ACI 222 R- 01 American Concrete Institute, Farmington Hills Michigan.
- [22] HERALD, S. E., HENRY, M., AL-QUADI, I., WEYNERS, R. E., FEENEY, M. A., HOWLUM, S. F. and CADY, P. D. *Condition Evaluation of Concrete Bridges relative to Reinforcement Corrosion*. Vol. 6: Method of Field Determination of Total Chloride Content. National Research Council Washington, 1992.
- [23] TUUTTI, K. *Corrosion of Steel in Concrete*. Swedish Foundation for Concrete Research, Stockholm, 1982.
- [24] MILLER, J. Comunicação pessoal, 1995.
- [25] TREND 2000. BRE. J. Broomfield Consultants, and Risk Review Ltd. *Evaluation of Life Performance and Modelling*. Corrosion of Steel in Concrete – Report D29, 2001.
- [26] BRE DIGEST 405. *Carbonation of Concrete and its Effects on Durability*. Building Research Establishment, Garston, UK. 1995.
- [27] FLANNERY, B. P., DECKMAN, H. W., ROBERGE, W. G. and D'AMICO, K.L. Three-Dimensional X-Ray Microtomography. *Science*, 237, 4821 (1987) 1439-1443.
- [28] KAK; A. C. and SLANEY M. *Principles of Computerized Tomographic Imaging*.

SIAM, Philadelphia , 2001.

- [29] HUSTON, D. R., HU, J. Q., MASER, K., WEEDON, W., ADAM, C., GIMA Ground Penetrating Radar System For Infrastructure Health Monitoring. *Journal of Applied Geophysics*, 43 (2000), 139-146.
- [30] SMITH, S.S. Detecting Pavement Deterioration with Subsurface Interface Radar, *Sensors*, September (1995), 29-40.
- [31] ASTM D4788 2003. Standard Test Method for Detecting Delaminations in Bridge Decks Using Infrared Thermography. American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA.
- [32] GREEN, A.T., Stress Wave Emission and Fracture of Pre-Stressed Concrete Reactor Vessel Materials. In: *Second Inter-American Conference on Materials Technology, ASME*, v. 1, (August 1970), 635-649.
- [33] OHTSU, M., OKAMOTO, T., and Yuyama, S. Moment Tensor Analysis of Acoustic Emission for Cracking Mechanisms in Concrete. *ACI Structural Journal*, 95, 2, (May-Apr. 1998), 87-95.
- [34] TANAKA, M., OHTSU, M. Monitoring Corrosion Damage in Reinforced Concrete by Acoustic Emission. In: *Proceedings of 6th APSEC*, B-64, 2006.
- [35] COLE P. and WATSON, J. Acoustic Emission for Corrosion Detection. In: 3rd MENDT - *Middle East Nondestructive Testing Conference & Exhibition*, 27-30 (Nov 2005) Bahrain, Manama.
- [36] BHATIA, S. K., HUNSPERGER, R. G., and CHAJES, M. J., Modeling Electromagnetic Properties of Bridge Cables for Non-Destructive Evaluation. In: *International Conference on Corrosion and Rehabilitation of Reinforced Concrete Structures*. Federal Highway Administration, Orlando, Florida, 1998.

- [37] LIU, W., *Nondestructive Evaluation of Bridge Cables Using Time Domain Reflectometry*, Master's thesis, Department of Electrical and Computer Engineering, University of Delaware, 1998.

- [38] STERN, M. and GEARY, A.L. Electrochemical Polarization I: A Theoretical Analysis of Shape of Polarization Curves. *Journal of Electrochemical Society*, 104, 1 (1957) 56-63.

- [39] MANSFELD; F. *Polarization Resistance Measurement, Electrochemical Techniques for Corrosion*. National Association of Corrosion Engineers, Houston (1977) 18-26.

- [40] ANDRADE, C. and GONZÁLEZ, J.A. Quantitative Measurements of Corrosion Rate of Reinforcing Steels Embedded in Concrete using Polarization Resistance Measurements. *Werkstoffe und Korrosion*, 29 (1978) 515.

- [41] FLIS; J., SABOL, S., PICKERING; H. W., SEHGAL, A., OSSEO-ASARE, K. and CADDY P.D. *Condition Evaluation of Concrete Bridges relative to Reinforcement Corrosion*. Volume 2; Method for Measuring Corrosion Rate of the Reinforcing Steel, 1992.

- [42] BJEGOVIC, D., MILSIC, B. A. and STEHLY, R. D. Monitoring of Reinforced Concrete Structures- A Review. *International Journal of Electrochemical Science*, 2 (2007) 1-28.

- [43] BROOMFIELD, J., RODRIGUEZ, J., ORTEGA, L. and GARCIA, A. Corrosion Rate Measurements and Life Prediction for Reinforced Structures. *Structural Faults and Repair-93*, University of Edinburgh, 155-164, 1993.

- [44] BROOMFIELD, J., RODRIGUEZ, J., ORTEGA, L. and GARCIA, A. Corrosion Rate Measurements in Reinforced Concrete Structures by a Linear Polarization Device. In: Philip D. Cady (Ed.) *Symposium on Corrosion of Steel in Concrete*, American Concrete Institute Special Publication 151. 1994.
- [45] CLEAR, K. C., *Measuring the Rate of Corrosion of steel in Field Concrete Structures*. Transportation Research Board Preprint, 1989.
- [46] BROOMFIELD, J., DAVIES, K., HLADKY, K. and NOYCE, P. Monitoring of Reinforcement Corrosion Concrete in the Field. In: *Concrete Solutions, 1st Intern. Conference on Concrete Repair*, St-Malo, France, 2003.
- [47] ANDRADE, C., ALONSO, C., FELIÚ, C. and GONZÁLEZ, J. A. Progress on Design and Residual Life Calculation with Regard to Rebar Corrosion Concrete. In: *Techniques to Access the Corrosion Activity of Steel Reinforced Concrete Structures*, ASTM STP 1276, 1995.
- [48] ASTM C876 1991. *Standard Test Method for Half-Cell Potential of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete*. American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA.
- [49] ELSENER, B. and BÖNHI, H. *Materials Science Forum* 111/112 (1992) 635.
- [50] ARUP, H. A. In: *Corrosion of Reinforcement in Concrete Construction*. Crane, A. P. (Ed.) London, UK, 1983, 151.
- [51] AGUILAR, A., SAGÜÉS, A. and POWERS, R., Corrosion Rates of Steel in Concrete. In: N.S. Berke, V. Chaker, D. Whiting (Eds.), ASTM-STP 1065, *American Society for Testing and Materials*, Philadelphia, 1990, 66-85.

- [52] ESCALANTE, E. In: C.L.Page, K. Treadaway and P. Bamforth, (Eds), *Corrosion of Reinforcement in Concrete*, Elsevier Applied Science, London-New York (1990), 281.
- [53] SAGÜES, A. *Corrosion Measurement Techniques for Steel in Concrete. Corrosion 93, Paper 353*. National Association of Corrosion Engineers, Houston, TX, 1993.
- [54] VIDEM, K. *Corrosion of Reinforcement in Concrete. Monitoring, Prevention and Rehabilitation*, EFC no. 25. London, 1998, 104-121.
- [55] BROWNE, R.D., GEOGHEGAN, M.P. and BAKER, A.F. In: A.P.Crane, (Ed.), *Corrosion of Reinforcement in Concrete Construction*. London, UK, 1983, 193.
- [56] SURYAVANSHI, A.K., SYAM SUNDER, S. and NAYAK, B.U. A Comparison of Surface Potentials of r.c. Structures using Reference Electrodes. *Corrosion Prevention and Control*. (August 1991) 105-107.
- [57] FELIU, S., GONZÁLEZ, J.A., FELIU, S. Jr., and ANDRADE, C. Relationship between Conductivity of Concrete and Corrosion of Reinforcing Bars. *British Corrosion Journal* 24-3 (1989) 195-198.
- [58] GLASS, G. K., PAGE, C. L. and SHORT, N. R. Factors Affecting Steel Corrosion in Carbonated Mortars . *Corrosion Science*, 32(12) (1991), 1283-1294.
- [59] LOPEZ, W. and GONZÁLEZ, J. A. Influence of the Degree of Pore Saturation on the Resistivity of Concrete and the Corrosion Rate of Steel Reinforcement. *Cement Concrete Research*, 23 (1993), 368-376.
- [60] HOPE, B.B. IP, A.K. and MANNING, D.G. Corrosion and Electrical Impedance in

Concrete. *Cement Concrete Research*, 15, 3 (1985), 525-534.

- [61] BROWNE, R. D. Design Prediction of the Life for Reinforced Concrete in Marine and Other Chloride Environments. *Durability of Building Materials*, 1 (1982) 113-125.
- [62] BROOMFIELD, J., and MILLARD, S. Current Practice Sheet No. 128, *Concrete* February, 2002.
- [63] CAVALIER, P. G., and VASSIE, P.R. Investigation and Repair of Reinforced Corrosion in a Bridge Deck: In *Proceedings of Institution of Civil Engineers* Vol.70, Part 1 (August 1981) 461-480.
- [64] LANGFORD, P. BROOMFIELD, J. Monitoring the Corrosion of Reinforcing Steel. Vol.1, N°2. *Construction Repair*, (May 1987), 32-36.
- [65] GROWERS, K., MILLARD, S. Measurement of Concrete Resistivity for Assessment of Corrosion Severity of Steel using Wenner Technique. *ACI, Materials Journal*. (Set/Oct 1999) 536-541.
- [66] MILLARD, S., GHASSEMI, M. H., BUNGEY, J. H. and JAFAR, M. Assessing Electrical Resistivity of Concrete Structures for Corrosion Durability Studies. In: *Proceedings of Third International Symposium on Corrosion of Reinforcement in Concrete Construction*, Elsevier Science, 1990, pp. 303-313.
- [67] NEVILLE, A. M. *Properties of Concrete*. 4th edition, Addison Wesley Longman, 844, 1998.

- [68] ELSENER, B. and BÖHNI, H. *Potential Mapping and Corrosion of Steel in Corrosion Rates of Steel in Concrete*, ASTM STP 1065, N.S. Berke, V. Chaker and D. Whiting Eds., 1990.
- [69] NEWTON, C. J., SYKES, J. M. A Galvanic Pulse Technique for Investigation of Steel Corrosion in Concrete. *Corrosion Science*, 28 (1988) 1051-1073.
- [70] ELSENER, B., KLINGHOFFER, O., FRØLUND, T., RISLUND, E., SCHIEGG, Y., BÖHNI H. Assessment of Reinforcement Corrosion by Means of Galvanostatic Pulse Technique. In: *Proceedings of the International Conference on Repair of Concrete Structures, from Theory to Practice in a Marine Environment*, Svolvær Norway, (May 1997), 391-400.
- [71] ELSENER, B. Corrosion Rate of Reinforced Concrete Structures Determined by Electrochemical Methods. *Material Science Forum* (1995) 192-194: 857-866.
- [72] HUSSAIN, A., BAHAR, S.AI., SALAM, A. S., and SHAMALI, O. AI. Accelerated A.C desalination. *International Journal of Electrochemical Science*. 16-5 (2004) 377.
- [73] DHOUBI, L., TRIKI, E. and RAHARINAIVO, A. The Application of Electrochemical Impedance Spectroscopy to Determine de Long-term Effectiveness of Corrosion Inhibitors for Steel in Concrete. *Cement Concrete Composition*, 24-1 (2002), 35-43.
- [74] REGINA FREIRE, K. *Avaliação do Desempenho de Inibidores de Corrosão no Concreto*. Dissertação para a obtenção do grau de Mestre em engenharia de materiais; Universidade Federal de Paraná, 2005.
- [75] ANDRADE, C. and ALONSO, C. Corrosion Rate Monitoring in the Laboratory and

On-Site. *Construction and Building Materials*, 10-5 (1996) 315-328.

- [76] MACDONALD, D. D., MCKUBRE, M.C.H., and MACDONALD, U. *Corrosion*, 44 (1988) 2.
- [77] MONTEMOR, M. F., SIMÕES, A. M.P., SALTA, M. M., FERREIRA, M.G.S. The Assessment of the Electrochemical Behaviour of Flyash-Containing Concrete by Impedance Spectroscopy. *Corrosion Science*, 35 (1993) 1571-1578.
- [78] KRANC, S. C., and SAGÜÉS, A. A. Polarization Current Distribution and Electrochemical Impedance Response of Reinforced Concrete when Using Guard Rings Electrodes. *Electrochimica Acta*, 38-14 (1993) 2055 - 2061.
- [79] LAY, P., LAWRENCE, P.F., WINKINS, N. J. M. and WILLIAMS, D. E., An a.c. Impedance Study of Steel in Concrete. *Journal of Applied Electrochemistry*. 15-5 (1985), 755-766.
- [80] CHUNG, H.W. Ultrasonic testing of concrete after exposure to high temperatures. *NDT International*, 18-5, (1985), 275-278.
- [81] PRASARD, J., RENGACACHRY, T. and MURTHY, N. S. *Theory and Practice of Ultra-Sonic Testing. Treatise on non-destructive testing and evaluation*. K. Nair (Ed.), published by NDT centre. Central Laboratory HAL, Bangalore, 1983.
- [82] ASTM C-597-83, Standard. Test method for Pulse Velocity through Concrete. Annual Book of ASTM Standards, Vol 04.02. Philadelphia.
- [83] BS EN12504-4:2000. *Testing Concrete. Determination of ultrasonic pulse velocity*.

- [84] ASTM G109 2005. *Método de teste padrão para determinar os efeitos de aditivos químicos sobre a corrosão da armadura de aço embutido no concreto exposto a ambientes de cloreto*. ASTM International. West Conshohocken, PA.
- [85] BERK, N.S., SHEN, D. F. and SUNDBERG, K. M. *Comparison of the Linear Polarization Resistance Technique to the Macrocell Corrosion Technique* ASTM 1992, p.207.
- [86] EDEN, D. A. and ROTHWELL, A. N. Electrochemical Noise Data: Analysis, Interpretation and Presentation. In: Conference on Corrosion/92, NACE International, Houston, TX, 1992, Paper 292.
- [87] GOWERS, K. R., MILLIARD, S.G. Electrochemical technology for corrosion assessment of reinforced concrete structures. *Proc. Instn. Civil Engineering. Structures and Buildings*, 134 (May,1999) 129-134.
- [88] BERTOCCI, U. In: J.R. Kearns, J.R. Scully, P.R. Roberge, D.L. Reichert, J.L. Dawson (Eds.), *Electrochemical noise measurement for corrosion applications*, ASTM STP 1277, ASTM, WestConshohocken, PA, 1996, p. 39.
- [89] MARIACA, L., BAUTISTA, A., RODRIGUEZ, P. and GONZALEZ, J.A., *Materials and Structures* 30 (1997) 613-617.
- [90] TULLMIN, M., HANSSON, C. M. Proceedings of the Corrosion 1998, San Diego, CA, NACE, Houston, TX, 1998, paper 372.
- [91] VIDEM, K. Field and Laboratory Experience with Electrochemical Methods for Assessing Corrosion of Steel Concrete. *Materials Science Forum* 289-292 (1998) 3.

- [92] DAWSON, J. L. Corrosion Monitoring of Steel in Concrete. In: Corrosion of Reinforcement in Concrete Construction. A.P. Crane Ed. (Ellis Horwood Ltd., London: Soc. of Chem. Ind., 1983) 175-191.

- [93] ELSENER, B., BÖHNI, H., Potential Mapping and Corrosion of Steel in Concrete. *Construction and Building Materials* Vol. 15, Issues 2-3, (March 2001), 125-131.

- [94] MILLARD, S., HARRISON, J. and EDWARDS, A., *British Journal of Non-Destructive Testing* 31 (1989) 616.

- [95] TULLMIN, M. A., HANSSONE, C.M. Electrochemical Technics for Measuring Reinforcing Steel Corrosion, *University Kingston, ON Canada, May 2004.*

- [96] DUFFÓ, G. S., FARINA, S. Development of Embeddable Sensor to Monitor de Corrosion Process of New and Existing Reinforced Concrete Structures. *Construction and Building Materials* 23 (2009) 2746-2751.

- [97] BRITO, P., RODRIGUES, L. e CUNHA, P. Apresentação de um sistema de monitorização da degradação de estruturas de betão armado. *Ingénium* (2003).

- [98] ASTM G 87-02 Standard Practice for Conducting Moist SO₂ Tests. *WestConshohocken, PA*

- [99] NEA/CSNI(2002)21. Electrochemical Technics to Detection Corrosion in Concrete Structures in Nuclear Installations, *Nuclear Energy Agency - Committee on the Safety of Nuclear Installations, Jul 2002.*

- [100] BS 4550: part 2. *Methods of testing cement. Chemical tests*. British Standards Institution, 1970. (Documentação Normativa LNEC, CIMENTOS Determinação do Teor de Halogenetos. MHOP-LNEC, Portugal).
- [101] MENDHAM, J., DENNEY, R.C., BARNES, J. D., THOMAS, M. J. K. Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis (6th ed.). Pearson Education Limited. Edinburg Gate. Prentice Hall. 2000 England.
- [102] METS/OTTSCCTB(2006). *Evaluation of the VTI EC1 corrosion monitoring device*, State of California Department of Transportation, Materials Engineering and Testing Services, 2006.
- [103] NYGAARD, P., GELKER, M., ELSENER, B. Corrosion Rate of Steel in Concrete,; Evaluation of Confinement Techniques for On-Site Corrosion Rate Measurements. *Materials and Structures*, 42 (2009), 1059-1076
- [104] BÄSSLER, R., BURKER, A., FROLUND, T., KLINGHOFFER, O. Use of portable equipment to determine the corrosion state of concrete structures. In: Raupach M., Elsener B., Polder R, Mietz J. (Eds.) *Corrosion of Reinforcement in Concrete, Mechanisms, Monitoring, Inhibitors and Rehabilitation Techniques*. European Federation of Corrosion Publications. Nr 38, 2007. Woodhead Publishing, p. 159.
- [105] LUPING T. *Calibration of the Electrochemical Method for the Corrosion Rate Measurements of Steel in Concrete*. Nordtest Project N° 1531-01, SP-Report 2002: 25, SP, 2002. Swedish National Testing and Research Institute Sweden.
- [106] GEPRAEGS, O. K., HANSSON, C.M. A Comparative Evaluation of Three Commercial Instruments for Field Measurements of Reinforcing Steel Corrosion Rates. In: Berke NS, Thomas M, Yunping X., Veleza, L.L., (eds)

Electrochemical Techniques for Evaluating Corrosion Performance and Estimating Service-Life of Reinforced Concrete. 2004. ASTM STP 1457, ASTM International.

- [107] ANDRADE, C., ALONSO C. On-Site Measurements of Corrosion Rate of Reinforcement. *Construction Build Materials*, 15, 2-3 (2001), 141-145.
- [108] VENNESLAND, O., RAUPACH, M., ANDRADE, C. Recommendation of Rilem TC 154-EMC: Electrochemical Techniques for Measurements with Embedded Probes. *Material Structural* 40, 8 (2007), 745-758.
- [109] MARTINEZ, I. ANDRADE, C. Examples of reinforcement corrosion monitoring by embedded sensors in concrete structures. *Cement and Concrete Composites* 31 (2009) 545-554.
- [110] McCARTER, J., VENNESLAND, Ø. Sensor systems for use in reinforcement concrete. *Construction Build Materials*. 18 (2004), 351-358.
- [111] SONG, H. W., SARAWATHY, V. Corrosion monitoring of reinforced concrete structures a review. *International Journal of Electrochemical Science*. 2 (2007), 1-28.
- [112] MILLARD, S. G. and GOWERS, K. R. Resistivity Assesement of In-Situ Concrete: the Influence of Conductive and Resistive Surface Layers. *Proceedings of The Institution of Civil Engineers - Structures and Buildings*, 94, 4 (1992) 389-396.
- [113] ANDRADE, C., SARRIA, J. and ALONSO, C. Relative Humidity in the interior of concrete exposed to natural and artificial weathering. *Cement and Concrete Research*. 9 (1999), 1249-1259.

- [114] Martinez I. Andrade C. Examples of reinforcement corrosion monitoring by embedded sensors in concrete structures. *Cement & Concrete Composites* 31 (2009) 545-554.
- [115] DUFFÓ, G.S., FARINA, S. B. Development of an Embeddable sensor to monitor the corrosion process of new and existing reinforced concrete structures. *Construction and Building Materials*, 23 (2009), 2746-2751.
- [116] GJORV, O. E. VENNESLAND, Ø., EL-BUSAIDLY, A. H. S. Sensor for Oxygen Evaluation through Concrete. *Materials Performance*. 25 (1986), 39-44.
- [117] CORREIA, M. J. PEREIRA, E. V. SALTA, M. M. Sensor for Oxygen Evaluation in Concrete. *Cement and Concrete Composite*. 28 (1999), 226-232.
- [118] LI CHUN-QUIM. Rediability Basead Service Life Prediction of Corrosion Affected Structures. *Journal of Structural engineering*. 130, 10 (2004).
- [119] Li CHUN-QUIM. MACKI, R. LAWANWISUT, W. A Risk-Cost Optimized Maintenance Strategy for Corrosion Affected Concrete Structures. *Computer Aided Civil and Infrastructure Engineering*. 22 (2007), 335-346.
- [120] MURALIDHARAN, S., SARASWATHY, V., MADHAVAMAYANDI, A., THANGAVEL, K., PALANISWAMY, N. Evaluation of Embeddable Potencial Sensor for Corrosion Monitoring. *Electrochemica Acta* 53 (2008), 7248-7254.
- [121] MYRDAL, R., and VIDEM, K. Evaluation of Corrosion of Steel Reinforcement Concrete from Potential Measurements of Embedded Reference Electrodes. In: *Corrosion 95*, Paper nº 512 Nace Houston, 1995.

- [122] BENNETT, J. E. and MITCHELL, T. A. Reference electrodes for use with reinforced concrete structures. In: *Corrosion 92* Paper n° 191, Nace Houston, 1994.
- [123] YEAGER, E. Electrocatalysis for O₂ Reduction. *Electrochimica Acta*. 29 (1984) 1527-1537.
- [124] APPLEBY, A. J. and MAREIE, J. Kinetics of Oxygen Reduction on Carbon Materials in Alkaline Solution. *Electrochimica Acta*, 24 (1979) 195-202.
- [125] MYRDAL, R. *The Electrochemistry and Characteristics of Embeddable Reference Electrodes for Concrete*, Woodhead Publishing Limited, Abington Hall, Abington Cambridge England, 2007.
- [126] SOHANGHPURWALA, A. A., SCANNEL, W.T. and LACONTI, A. Improvement in Graphite Reference Cell for Reinforced Concrete. In: *Corrosion 94*, Paper n° 307, Nace Houston, 1994.
- [127] DUFFÓ, G. S. FARINA, S. B. GIORDANO, C. M. Characterization of Solid Embeddable Reference Electrodes for Corrosion Monitoring in Reinforcing Concrete Structures. *Electrochimica acta*. 54 (2009), 1010-1020.
- [128] PROVERBIO, E. Stability of Reference Electrodes Embedded in Concrete: a Statistical Evaluation. *Magazine Concrete Research* 53 (2001), pp. 225-232.
- [129] PHANASGOKAR .A, PhD thesis Monash University Melbourne, Austrália, 2000.
- [130] ASTM Designation C 452. Standard Test Method for Potential Expansion of Portland Cement Mortars Exposed to Sulfate (ASTM Philadelphia, P.A.).

- [131] ASTM C 1012 Standard Test Method for Length Change of Hydraulic Cement Mortar Exposed to a Sulfate Solution. (ASTM Philadelphia, PA).
- [132] COHEN, M. D. and MATHER, B. Sulfate Attack on Concrete - Research Needs. *ACI Materials Journal*, 88, 1 (1991) 62-69.
- [133] ALMEIDA, I. R. Resistance of High Strength Concrete to Sulfate Attack Soaking and Drying Test. Concrete Durability ACI SPO-100, 1987, 1073 1092.
- [134] ATKINSON, A. and HERNE, J. A. Mechanistic Model for the Durability of Concrete Barriers Exposed to Sulfate Bearing Groundwaters. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 176 (1990) 149-156.
- [135] CLIFTON, J. R., FROHNSDORFF, G. and FERRARIS, C. *Sulphate Attack. Materials, Science of Concrete - Sulfate Attack Mechanisms*, Special Volume (Proceedings from Seminar on Sulfate Attack Mechanisms Quebec, Canada, October 5-6 1998). American Ceramic Society, 1999, 337-355.
- [136] POMMERSHEIM, J. M. CLIFTON J. R. Expansion of Cementitious Materials Exposed to Sulfate Solutions. *Materials Research Symposium Proceedings* 333 (1994), 363-368.
- [137] METHA, P. K. Sulfate Attack on Concrete - a Critical Review . *Materials Science of Cement III*. J. Skalny (Ed.) ACS 1992.
- [138] BIRILIS N. CHERRY B: W., Alternative Methodology for On Site Monitoring of Corrosion and Remediation of Reinforced Concrete. Corrosion Engineering Science and Tehnology 2004 Vol 39 N°4 pp-321

- [139] POURSAEE A. Automatic System for Monitoring Corrosion Steel in Concrete. *Advances in Engineering Software* 40, 2009 pp-1179-1182
- [140] WU J. WU WENCAU., Study on Wireless Sensing for Monitoring the Corrosion of Reinforcement in Concrete Structures. *Measurements* 43, 2010

Anexo 1

Montagem dos Provetes



Figura 1.A1 - Montagem do provete nº3.

Sensor
Monicorr

Referência
Cobre sulfato de
cobre

gg .0,3

g.I
0,30

Zona da armadura
descoberta

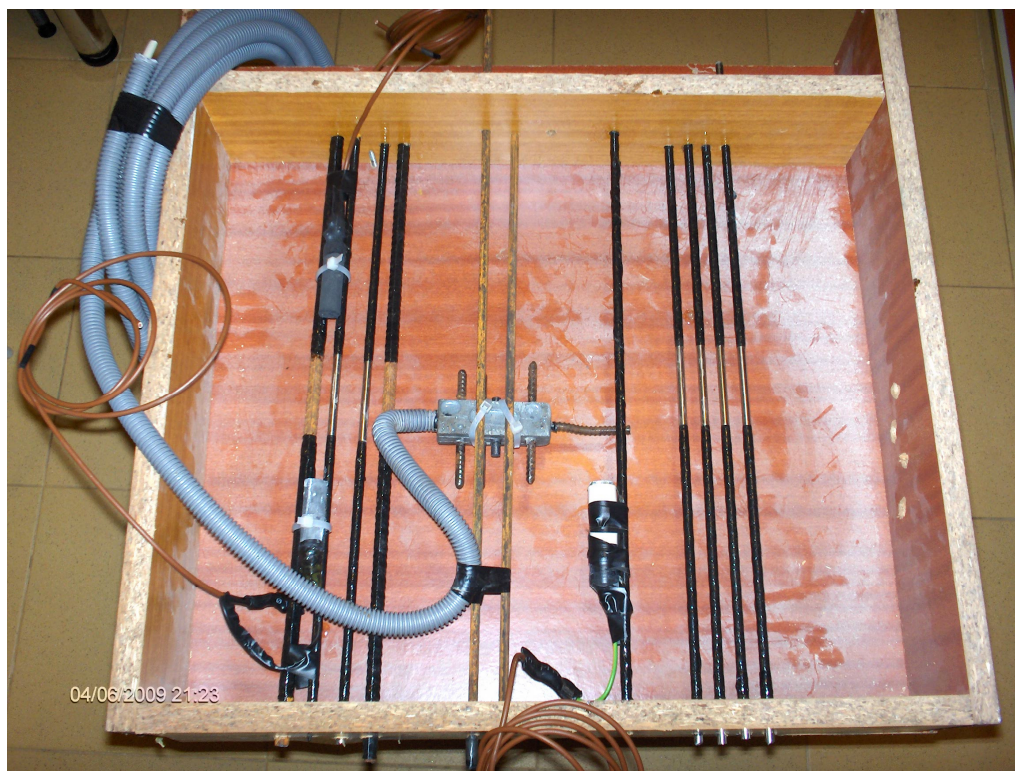


Figura 2.A1 - Montagem do provete nº4.



Figura 3.A1 - Montagem do provete nº5.



Figura 4.A1 - Montagem do provete nº6



Figura 5.A1 Montagem do provete nº1

ANEXO 2

Fotografias dos Ensaios Realizados em Laboratório



Figura 1.A2 - Câmara de nevoeiro salino



Figura 2.A2 - Provete nº4 ligado ao sistema Monicorr



Figura 3.A2 - Medição do estado de corrosão pelo sistema Monicorr

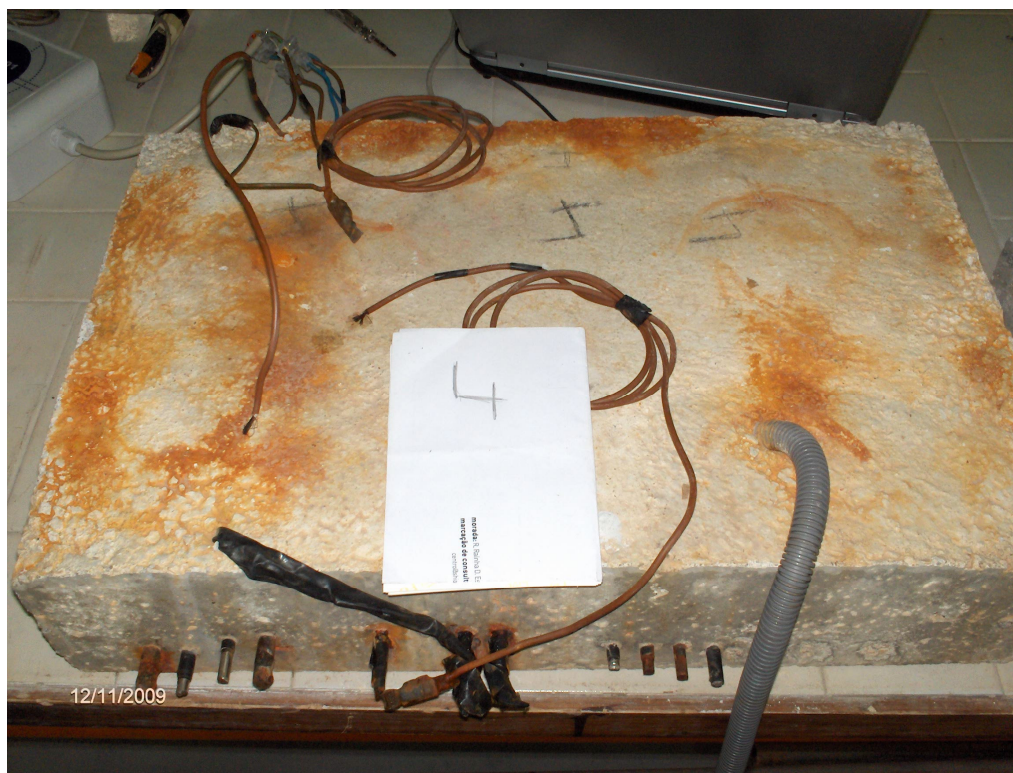


Figura 4.A2 - Aspecto do provete nº4 após o final do ensaio



Figura 5.A2 - Aspecto do provete nº3 após o final do ensaio

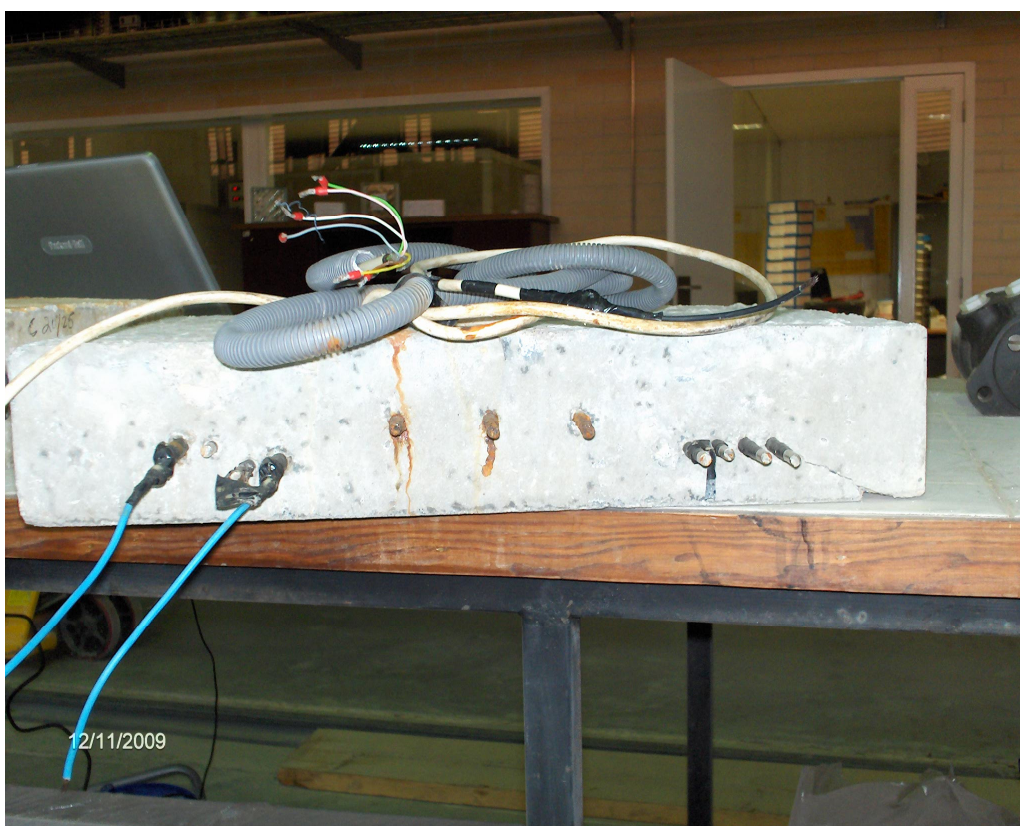


Figura 6.A2 - Aspecto do provete nº5 após o final do ensaio

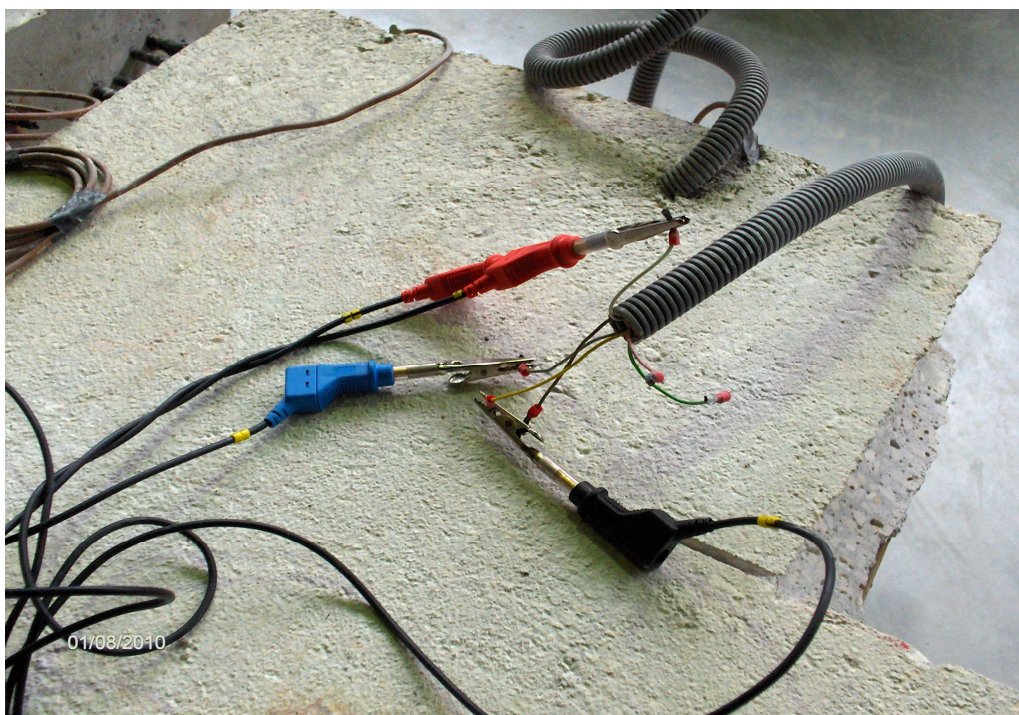


Figura 7.A2 - Ligações do sensor Monicorr ao potenciostato

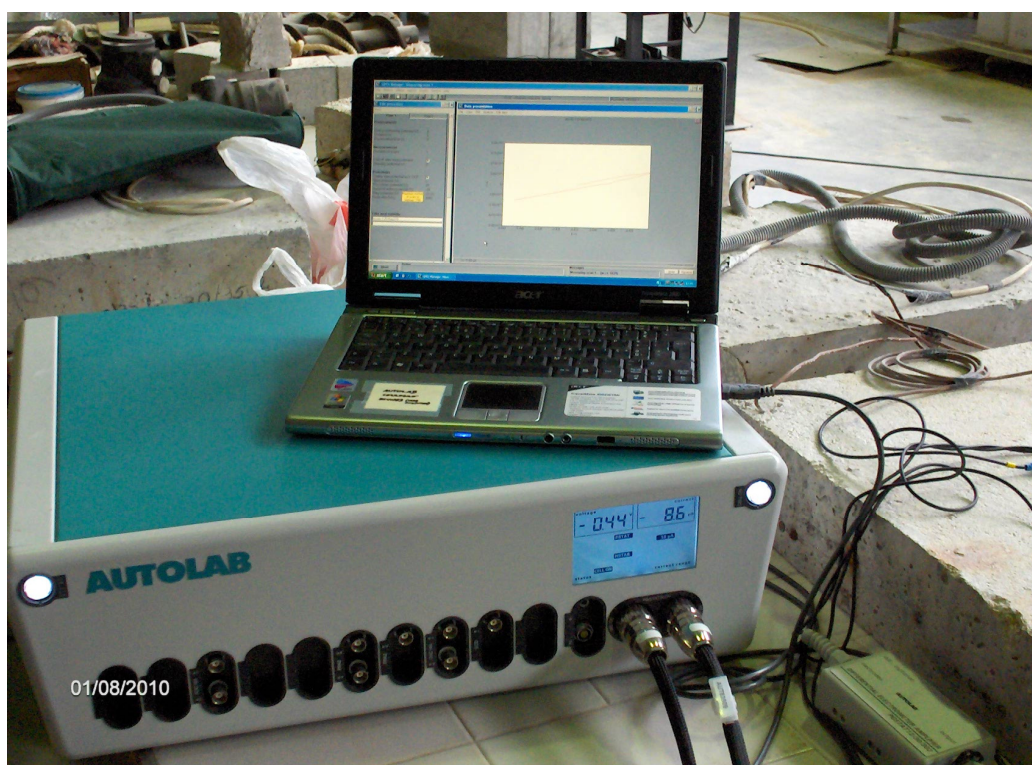


Figura 8.A2 -Medição do estado de corrosão utilizando o potenciostato



Figura 9.A2 - Eléctrodos de grafite dopada

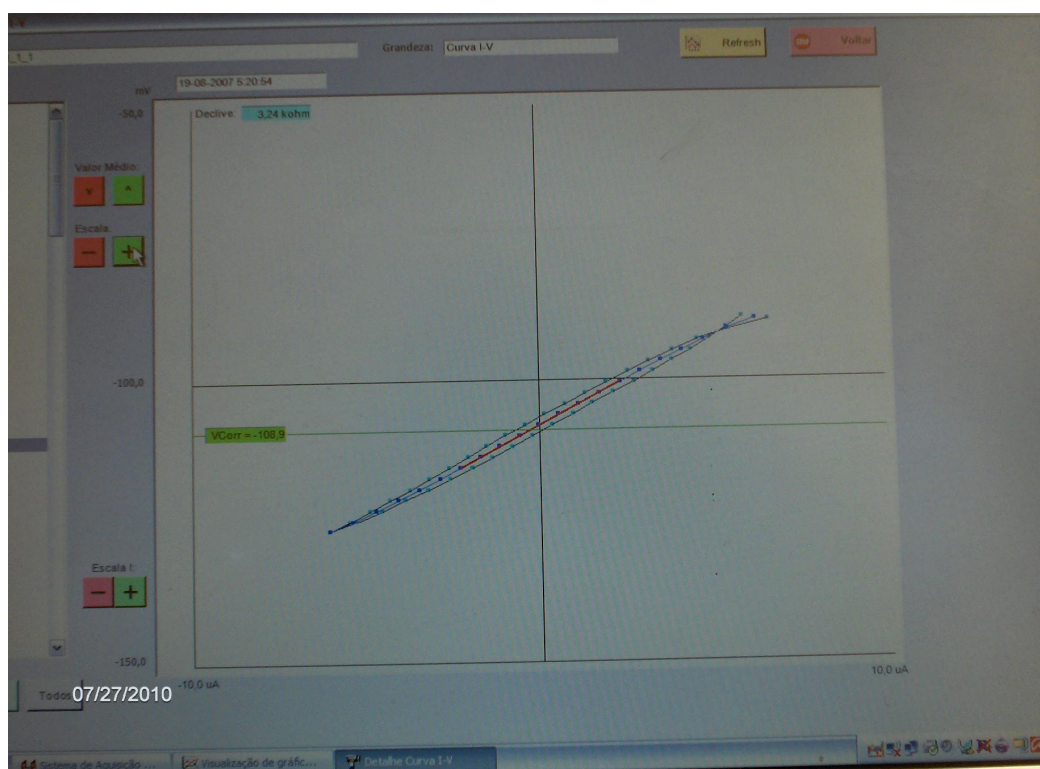


Figura 10.A2 - Ecrã do programa de monitorização na função LPR

ANEXO 3

Fotografias das Sondas após Abertura dos Provetes

Provete nº3



Figura 1.A3 - Corrosão da armadura ao 1º nível



Figura 2.A3 - Corrosão na armadura ao 2º nível



Figura 3.A3 - Corrosão na sonda do 1º nível do sensor Monicorr



Figura 4.A3 - Corrosão na armadura do sensor Monicorr

Provete 4



Figura 5.A3 - Corrosão na sonda Monicorr 1º e 2º nível



Figura 6.A3 - Corrosão na sonda Monicorr 1º nível



Figura 7.A3 - Corrosão da armadura 1º nível



Figura 8.A3 - Corrosão da armadura 2º nível

Provete nº 5



Figura 9.A3 - Corrosão da sonda Monicorr 2º nível



Figura 10.A3 - Corrosão da sonda Monicorr 2º nível em ambos os lados



Figura 11.A3 - Corrosão do varão ao 2º nível

Provete nº6



Figura 12.A3 - Aspecto do varão ao 1º nível



Figura 13.A3 - Aspecto do varão ao 2º nível



Figura 14.A3 - Aspecto do sensor Monicorr após o corte do provete



Figura 15.A3 - Corte transversal do eléctrodo de cobre sulfato de cobre

Anexo 4

Procedimento para o Ensaio Rápido com Sulfatos

O protocolo para este ensaio rápido de contaminação de betões com iões sulfato é descrito seguidamente.

1. Montagem do provete

Durante a betonagem do provete deve ser montada uma rede de aço inoxidável a 5 cm da superfície do provete. O procedimento de betonagem deverá ser o seguinte: betonar o molde até faltarem 5 cm para estar completo, vibrar o betão, colocar a rede de aço inoxidável sobre a superfície do betão, acrescentar o betão restante, vibrar o molde pelo lado de fora.

2. Rede de aço inoxidável interior

A rede de aço inoxidável 304, deve ter uma malha de 1x1 cm, e cobrir a área que se deseja contaminar. A essa rede deve ser ligado um condutor de cobre

A ligação do fio condutor à rede pode ser feita mecanicamente por aperto ou por solda. A zona de ligação entre a rede e o fio de cobre deve ser sempre revestida com uma resina epoxídica.

3. Dispositivo de contenção da solução contaminante

À volta da face do provete a ser contaminada deve ser construído um recipiente em acrílico com 4 cm de altura e capaz de reter na superfície do provete a solução aquosa de Sulfato de Sódio.

4. Preparação da solução contaminante.

A solução aquosa contaminante é de sulfato de sódio a 5% em massa de água. Pesam-se 5,0g de Sulfato de Sódio num matraz de 250 ml e acrescentam-se 100 ml de água desionizada, agitando-se até à completa dissolução.

5. Rede de aço inoxidável exterior

Sobre a face do betão a contaminar deve ser colocada uma outra rede de aço inoxidável 304, igual à primeira. A essa rede deve ser ligado um fio condutor de cobre nas mesmas condições da rede colocada no interior do provete.

6. Fonte de tensão

A fonte de tensão contínua deve ter no mínimo uma potência de 420 W por exemplo; 10 A a 42 V.

7. Montagem do sistema de contaminação

A rede colocada no interior do betão deve ser ligado ao pólo positivo da fonte de tensão.

Sobre a face do betão deve ser colocada uma esponja de 0,3 cm de espessura de área semelhante à da rede metálica de forma a promover um melhor contacto entre a rede e a superfície do betão a ser contaminada.

Sobre a esponja deve ser colocada a rede de aço inoxidável ligada ao pólo negativo da fonte de tensão.

Após a colocação da rede sobre a esponja introduz-se a solução aquosa de Sulfato de Sódio a 5%, até mais ou menos 1 cm de altura.

Finalmente deve ligar-se a fonte de tensão e regular a densidade de corrente entre 1 mA/cm² e 1,2 mA/cm².